

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Альмухаметов Айдар Зуфарович

**(3aR,6R,6aS)-6-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-3,3a,6,6a-ТЕТРАГИДРО-1H-
ЦИКЛОПЕНТА[с]ФУРАН-1-ОН: СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПОДХОДАХ К 15-ДЕЗОКСИ- $\Delta^{12,14}$ -
ПРОСТАГЛАНДИНУ J₂**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Гимазетдинов Айрат Маратович

Уфа – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
Строение и синтетический потенциал аллилсиланов	
1.1 Реакции аллилсиланов с электрофилами	11
1.1.1 Аллилирование альдегидов	13
1.1.1.1 Четырехвалентный кремний в реакциях аллилирования без стереохимического контроля	13
1.1.1.2 Четырехвалентный кремний в реакциях аллилирования при абсолютном стерическом контроле	15
1.1.1.3 Реакции [2+2]- и [2+3]-аннелирования	18
1.1.2 Аллилирование кетонов	19
1.1.2.1 Стереоконтролируемые реакции аллилирования	20
1.1.2.2 [2+2]- И [2+3]-аннелирование	20
1.1.3 Аллилирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений	22
1.1.3.1 Реакции [2+2]-аннелирования	22
1.1.3.2 Реакции [2+3]-аннелирования	22
1.1.3.3 Реакция Хосоми–Сакураи	24
1.1.3.4 Присоединение к $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -системам	25
1.1.4 Аллилирование других карбонильных систем	26
1.1.4.1 Сложные эфиры и ангидриды	26
1.1.4.2 Хлорангидриды	27
1.1.4.3 Хлорформиаты	28
1.1.4.4 Ацилсиланы	28
1.1.4.5 Изоцианаты	29
1.1.5 Аллилирование C=X-связей	30
1.1.5.1 Тиокарбонильные соединения	30
1.1.5.2 Тиониевые ионы	30
1.1.5.3 Ионы селония	31

1.1.6 Аллилирование других π -систем	31
1.1.6.1 Йодозил/йод(III) соединения	31
1.1.6.2 Алкилидены	32
1.1.6.3 Соли диазония	32
1.1.6.4 Алкены	33
1.1.6.5 Алкины	34
1.1.6.6 Другие системы	34
1.1.7 Протодесилилирование	36
1.1.8 Алкилирование	38
1.2 Другие превращения аллилсиланов	40
1.2.1 Свободнорадикальное карбоцианирование	40
1.2.2 (3,3)-Сигматропная перегруппировка аллилсилилцианатов	41
1.2.3 Rh-катализируемые превращения	42
1.2.4 Окислительные трансформации	42
1.2.4.1 Дигидроксилирование аллилсиланов	43
1.2.4.2 Эпоксидирование аллилсиланов	45
1.2.5 Циклопропанирование аллилсиланов	48
1.3 Заключение по литературному обзору	51
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	52
2.1 Получение базисного (3a <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,6a <i>S</i>)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1 <i>H</i> -циклопента[с]фуран-1-она 1 и его энантиомера	53
2.2 Изучение синтетического потенциала (3a <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,6a <i>S</i>)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1 <i>H</i> -циклопента(с)фуран-1-она	54
2.2.1 Функционализация лактонной части и подготовка циклопентенового остова к поэтапному введению боковых цепей	54
2.2.2 Промотируемое DBU окисление кислородом воздуха циклопентанового аллилсилана с γ -формильной группой	58
2.2.3 Индуцируемая фторид-анионом циклопропанирование метилового эфира (2 <i>E</i>)-3-((1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-2-(<i>трет</i> -бутилдиметилсилилоксиметил)-5-(триметил-силил)циклопент-3-ен-1-ил)проп-2-еновой кислоты	63

2.2.4 Реакции эпоксицирования аллилового фрагмента циклопентеновых силанов	68
2.3 Синтез метилового эфира природного 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ - простагландин J ₂	75
2.3.1 Ретросинтез и предварительный анализ возможных вариаций подхода к целевой структуре	75
2.3.2 Выход к синтетическим эквивалентам А и В	76
2.3.2.1 Подход из аллилсиланового лактола	77
2.3.2.2 Подход из бициклического аллилового спирта	78
2.3.2.3 Подход из аллилсиланового диола	80
2.3.3 Выход к синтетическому эквиваленту С и завершение полного синтеза метилового эфира 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J ₂	84
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
ВЫВОДЫ	153
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Простагландины (PG) – важный класс низкомолекулярных биорегуляторов, образующийся в живых организмах энзиматическим окислением эйкозаполиеновых кислот. Основная роль PG у млекопитающих и человека заключается в поддержании гомеостаза. Они регулируют широкий круг физиологических процессов: вызывают сокращения и расслабления гладкой мускулатуры, участвуют в репродуктивной деятельности, влияют на кровоток, выполняют роль цитопротекторов при язвах на слизистых тканях, модулируют воспалительные процессы, индуцируют апоптоз, ингибируют репликацию вирусов и др.

Профиль биоактивности простагландиновой молекулы, в основном, зависит от типа PG. Среди них особого внимания заслуживают циклопентеновые простагландины J-типа, содержащие кросс-сопряженные ди- и триеноновые системы. Именно наличием сопряженной с C¹¹-карбонилем системы двойных связей и объясняется как присущая им биоактивность (антираковая, противовирусная и противовоспалительная), так и химическая нестабильность. Простагландин J₂ (PGJ₂) и 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J₂ (15d-PGJ₂) легко преодолевают клеточный барьер и аккумулируются в ядре, ковалентно связываясь с сульфгидрильными группами протеинов ядра, что ведет к потере ими основных биохимических функций (проявление биоактивности). Также, связываясь с протеинами ядра, эти PG уменьшают концентрацию аминокислот, необходимых в биосинтезе новых клеток и материалов, тем самым ингибируется клеточный цикл, репликацию вирусов и др. Кроме того, 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J₂, как селективный лиганд, ингибирует действие PPAR γ -рецепторов ядра, ответственных за транскрипцию генов, запуск воспалительных процессов, гипертензии и других функций клеточного ядра.

Биомедицинским исследованиям 15d-PGJ₂ посвящено большое количество работ и, напротив, статей по синтезу этого соединения несравнимо мало. Стратегически, наиболее практичным к 15d-PGJ₂ и родственным структурам

является конвергентный подход, который базируется на использовании реакции альдольно-кетоновой конденсации енолята функционализированных циклопентеновых блоков с альдегидами-эквивалентами нижней цепи. Нами в работе развит «реверс-вариант», в которой ключевая стадия – 1,2-конденсация циклопентенола, несущего альдегидную функцию, с (*E*)-1-гептениллитием. Данный подход является универсальным, так как позволяет получать аналоги 15d-PGJ₂ изменением эквивалентов α- и ω-цепей на соответствующих стадиях синтеза. При этом целенаправленное изучение синтетического потенциала базисного циклопентенового аллилсилана представляется необходимым этапом в подготовке циклопентеновых альдегидов.

В целом, развитие методологически новых и универсальных подходов к 15d-PGJ₂ на основе разработанных ранее оригинальных блоков с вовлечением химии аллилсиланов представляется важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках госзадания Уфимского Института химии УФИЦ РАН (AAAA-A20-120012090021-4 (AAAA-A17-117011910032-4)), а также при поддержке гранта РФФИ (17-43-020326 p_a).

Цель работы. Синтез метилового эфира природного 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландина J₂ в хиральном варианте на основе (3a*R*,6*R*,6a*S*)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1*H*-циклопента[*c*]фуран-1-она и исследование синтетического потенциала последнего для выхода на прекурсоры биоактивных циклопентаноидов.

Задачи работы включают: а) изучение реакций эпоксидирования базисного аллилсилана **1** и выход к структурам циклопентенолов аллилового типа; б) разработка способов гомологизации в лактонной части базисного блока; в) построение системы циклопентенового альдегида с α-цепью и изучение стадии 1,2-конденсации с винилитиевым реагентом.

Научная новизна заключается в разработке стратегически нового синтетического подхода к природному 15d-PGJ₂ на базе оригинальных блок-синтонов, а также:

а) индуцируемых фторид-анионом реакциях регио- и стереоселективного образования бицикло[3.2.0]гекс-2-еновых производных из соответствующих циклопентенилсиланов с активированной двойной связью и EWG-заместителем (СНО);

б) стереоселективной 1,2-миграции TMS-группы при эпоксицировании ((1*R*,4*R*,5*S*)-2-(((*трет*-бутил(диметилсилил))окси)-метил)-4-триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метанола *мета*-хлорнадбензойной кислотой с согласованным захватом на место мигрирующей SiMe₃-группы бензоатного остатка;

в) синтезе циклического аналога гомосаркомицина А;

г) получении синтетически полезных хиральных тетрагидро- и 2-оксотетрагидрофурансодержащих циклопентенонов, которые могут быть использованы в синтезе антибиотиков, поликетидов ацетогениновой серии и циклосаркомицина;

д) промотируемом DBU стерео- и региоселективном окислении кислородом воздуха (1*R*,4*R*,5*S*)-5-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(триметилсилил)-циклопент-2-ен-1-карбальдегида с образованием продукта C³-окисления;

е) обнаружении 1,5-миграции TBS-защитной группы от первичного ко вторичному гидроксилу в реакции олефинирования по Виттигу *all-cis*-метил-(*Z*)-7-((1*S*,4*R*,5*R*)-4-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)-5-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноата илидом из трифенилфосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты.

Теоретическая и практическая значимость. Разработан конвергентный синтез природного 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландина J₂ с использованием новых, оригинальных блоков, ключевой этап которого заключается в конденсации (*E*)-1-гептениллития с альдегидом.

Реакция регио- и стереоселективного образования бицикло(3.2.0)гекс-2-еновых производных аллилсиланов, имеющая важное синтетическое значение, как способ построения циклопропанового фрагмента в циклопентане.

Обнаружена 1,2-миграция TMS-группы при окислении *мета*-хлорнадбензойной кислотой аллилсилана с α -расположенной гидроксиметильной функцией расширяет синтетический потенциал аллилсиланов и позволяет получать новые хиральные функционализированные *all-cis* вицинально-тризамещенные циклопентеновые блоки. Предложенные в работе циклогомосаркомицин А, тетрагидро- и 2-оксотетрагидрофурановые производные циклопентена представляют синтетический интерес как самостоятельные объекты исследований в области циклопентаноновых антибиотиков, простагландинов E, D, F и H типов, а также карбануклеозидов.

Методология и методы исследования. Методология исследования заключается в планировании синтеза, постановке и проведении химических экспериментов с использованием методов органической химии, направленных на разработку путей синтеза новых биологически активных циклопентаноидов. В ходе проведенных работ использованы методы ИК, одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Стратегически новый подход синтез для 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландина J₂;
2. Синтез новых функционализированных хиральных блоков, как вклад в химию аллилсиланов;
3. Новые варианты построения структур функционализированных бициклов топологии [3.1.0]-гексанов и [3.3.0]-октанов, реакций «эпоксицирования-фрагментации» аллилсиланов, необычные реакции циклопропанирования, эпоксицирования и окисления при реакции эписмеризации.

Степень достоверности результатов. Структуры всех синтезированных соединений подтверждены физико-химическими методами: ЯМР ¹H, ¹³C, 2D (¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹³C HMBSC, ¹H-¹³C HSQC), масс-, ИК-спектрометрией и данными элементного анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017); XXI Всероссийской конференции молодых

ученых-химиков с международным участием (Н.Новгород, 2018); III Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2018); XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Н.Новгород, 2020).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базу данных Scopus и Web of Science, а также тезисы 4 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора. Автором осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, самостоятельно выполнены синтезы всех соединений, расшифровка и интерпретация результатов физико-химических анализов. Автор принимал участие в составлении плана исследований, обсуждении результатов, подготовке их к публикации в научных журналах и представлении на научных конференциях. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы. Диссертация написана автором самостоятельно.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 180 странице и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка литературы (236 наименований). Диссертация содержит, также, 5 рисунков и 104 схемы.

Благодарность. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией синтеза низкомолекулярных биорегуляторов УФИХ УФИЦ РАН д.х.н., проф. Мифтахову М.С. за помощь, поддержку и ценные советы при выполнении исследований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Строение и синтетический потенциал аллилсиланов

Аллилсиланы, сочетающие в своей структуре непредельный фрагмент с атомом кремния и приобретающие тем самым уникальные и неповторимые свойства, находят широкое применение в органическом синтезе. В обзорных статьях [1-4] можно обнаружить многочисленные примеры меж- и внутримолекулярных реакций аллилсиланов с разнотипными электрофилами, нуклеофилами и *in situ* генерируемыми радикалами, протекающие при содействии катализаторов или без них. Уникальность превращений с участием аллилсиланов связаны со способностью SiR_3 -группы стабилизировать промежуточные карбанионы в α -положении, а карбокатионы и радикалы в β -положении (β -эффект). Несмотря на наличие, на первый взгляд, вполне определенных химических свойств поведение аллилсиланов, а, следовательно, и направление протекания тех или иных реакций сильно зависит от влияния соседних групп. Однако, это не только многократно увеличивает потенциал этих соединений в органическом синтезе, но и приводит к определенным «трудностям», связанным с необходимостью постоянного обновления информации, касающейся их реакционной способности. Об этом свидетельствует большое число обзоров посвященных этим соединениям, опубликованных за сравнительно небольшой промежуток времени. Кроме того, это подтверждает и то, что интерес химиков-синтетиков к этим соединениям не ослабевает, а только усиливается благодаря большому числу новых экспериментальных данных.

На сегодняшний день существует большое число разнообразных методов получения аллилсиланов, включающие в себя превращения, катализируемые металлами, перегруппировки, реакции аллилирования, элиминирования и сочетания [5]. В виду обширности информации касающейся этого вопроса, в литературном обзоре будут представлены данные исключительно по реакционной способности этих своеобразных соединений. Наиболее систематизированы сведения, касающиеся реакций с различными электрофильными агентами. Из

других типов процессов наиболее подробно будут представлены окислительные трансформации, как имеющие наибольшее практическое значение. Также, вкратце, будут освещены последние интересные результаты по химии аллилсиланов.

1.1 Реакции аллилсиланов с электрофилами

Впервые реакции аллилсиланов с различными электрофилами описаны исследовательской группой Зоммера в 1948 [6] году. В 1976 году Хосоми и Сакураи описали взаимодействие альдегидов и кетонов с аллилсиланами под действием сильных кислот Льюиса [7]. Хосоми и Сакураи также показали, что пентакоординированные аллилсиланы могут взаимодействовать с альдегидами без катализа кислотами Льюиса по механизму «I» [8,9]. Согласно нему, координация электрофила по металлу (p-металлы IV группы) служит активатором как для аллильной группы в реакциях аллилирования, так и для карбонильной группы. Для определения стереохимии присоединения (*син*-/*анти*-) используется, предложенное Циммерманом и Тракслером, шестичленное переходное состояние A [10-12]. Оно предполагает, что *Z*-аллиловые системы обеспечивают *син*-присоединение, а *E*-геометрия обуславливает *анти*-присоединение (схема 1).

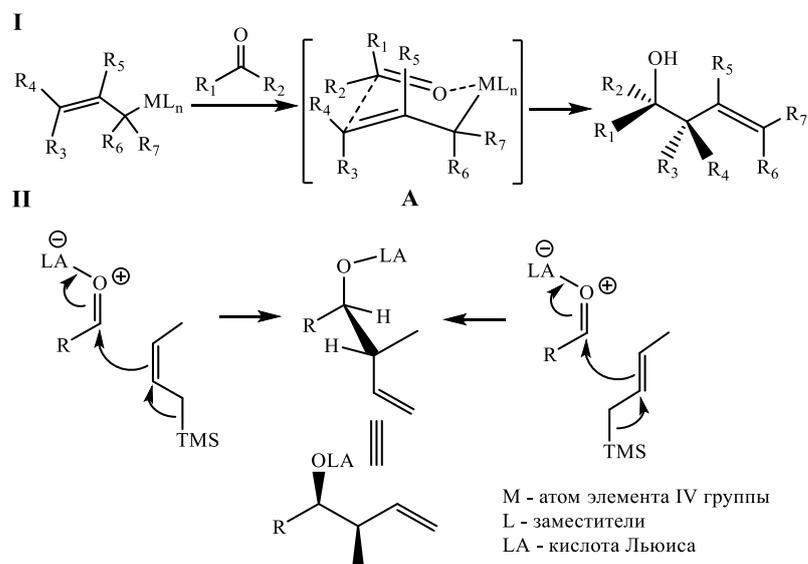


Схема 1

В случае механизма «II» активация происходит за счет координации электрофилов с кислотами Бренстеда или Льюиса, что повышает электрофильность карбонильного атома углерода, не оказывая влияния на всю структуру аллилсилана (схема 1). Считается, что большинство реакций с аллилсиланами протекают через *анти*-перипланарное состояние, как демонстрирует схема 2. Однако, в литературе известны случаи, когда процесс идет через *син*-клиновое состояние. Дэнмарк и др. показали, что внутримолекулярный вариант реакции Хосоми-Сакураи при использовании определенных кислот Льюиса преимущественно протекает с образованием продукта *син*-присоединения [10,11]. В свою очередь Миками описал *анти*-присоединение при реакции α -бензилокси-замещенных альдегидов с аллилсиланами [12]. Здесь фактором, обуславливающим неожиданный стереохимический результат, оказался хелатный эффект бензилокси-группы.

Большинство реакций аллилирования, в которых с кремнием связаны электронакцепторные заместители, можно направлять как по механизму «I», так и по «II», используя кислоты или основания Льюиса так, как представлено на схеме 2.

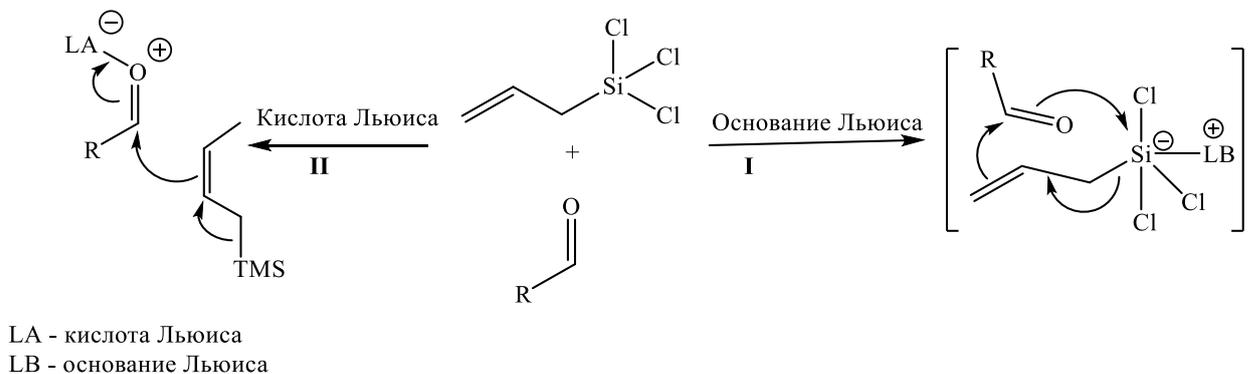
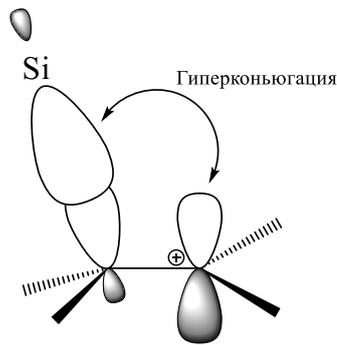


Схема 2

Следует отметить, что для более электронообогащенных, в сравнении с обычными алкенами, олефинов, механизм «II» реализуется посредством генерации β -силлилкарбокатиона, стабилизированного силановым фрагментом (β -эффект) за счет гиперконъюгации связи углерод-кремний с негибридизованной *p*-орбиталью карбокатиона (схема 3) [13]. Похожий эффект наблюдается и в случае стабилизации

аниона, образующегося при депротонировании вицинального к силиновому фрагменту углеродного атома.



β -эффект кремния

Схема 3

1.1.1 Аллилирование альдегидов

1.1.1.1 Четырехвалентный кремний в реакциях аллилирования без стереохимического контроля

Первая публикация, посвященная аллилированию карбонильных соединений, была сделана Хосоми и Сакураи (S_E' -реакции) [7]. В качестве кислоты Льюиса использовался $TiCl_4$ [14, 15, 16, 17-20], который образовывал карбонил-титановый комплекс, переходящий в β -силилкарбокатион (схема 4).

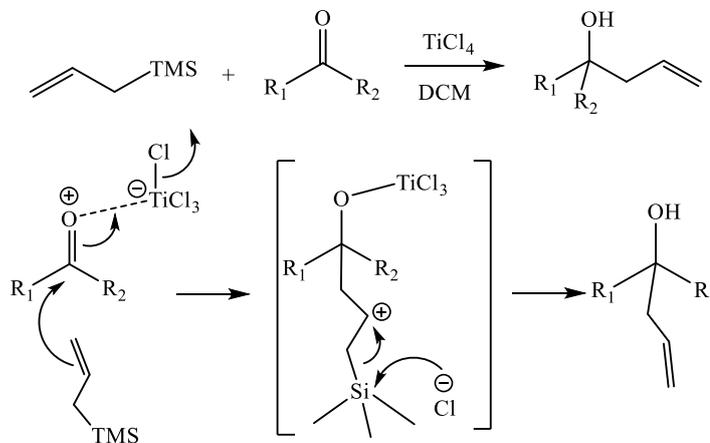


Схема 4

Последующие работы по изучению реакций аллилирования карбонильных соединений проводились с упором на поиск возможности стерического контроля процесса и изучение вариантов функционализации образующихся спиртов. Так, были описаны примеры *in situ* замены гидроксильной группы на галоген [21] или циклопропановый цикл [22]. Много примеров касаются наведению циклических систем, таких как тетрагидро-2*H*-пиранов [23, 24-26], α -метилен- γ -бутиролактонов [14], 1,6-диоксетанов [27], 9-оксабицикло(3.3.1)нона-2,6-диенов [28], 1*H*-изохроменов [29] и спирооксиндолов [30]. Исследован ряд кислот Льюиса: тригалогениды бора [14, 31, 21], комплексы алкилалюминия с алюминий галогенидами [23, 32, 24], хлорид индия (III) [33], триметилсиллил хлорид [34], трифторметансульфонат висмута (III) [25], трифторметансульфонат скандия (III) [35], трифлат иттербия (III) [36], хлорид ниобия (V) [22], тетрафтороборат лития [37], трифторметансульфонат триметилсилана [27, 38], соли платины (II) и палладия (II) [28, 29], а также мезопористые алюмосиликаты [39]. Кроме того, в реакциях сопровождающихся протодесилилированием были изучены различные кислоты Бренстеда-Лоури [30, 26, 40, 41].

Также необходимо отметить возможность протекания внутримолекулярной реакции между аллилсилановым фрагментом и альдегидной функцией. В этом случае стереохимия образующихся циклических спиртов или эфиров определяется пространственным расположением заместителей на промежуточной стадии циклизации (схема 5). Такой вариант реакции описан группой Нишитани и Ямакавы [42]. Теоретически, таким способом, можно получить любую циклическую структуру, но практическая реализация была успешной лишь в случае образования четырех- [43], пяти- [42, 44, 45] и шестичленных циклов [42, 44, 43]. В случае реализации лигандной координации аллильной группы по атому кремния возможно также образование кремний-кислородных гетероциклов (силоксанов) [46]. В дальнейшем Саркар и Андерсон представили первый пример получения бициклических соединений [47], а группа Ямакавы успешно применила внутримолекулярное аллилирование альдегидов в полном синтезе диплофиллина [48].

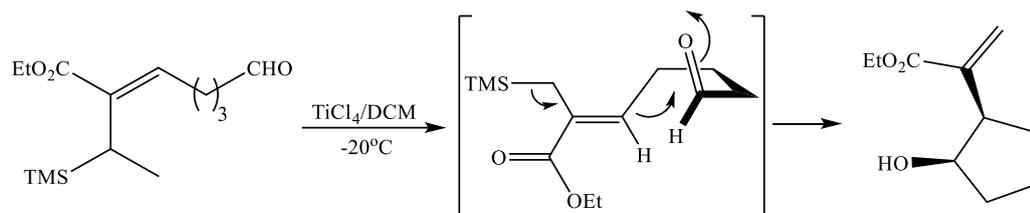


Схема 5

1.1.1.2 Четырехвалентный кремний в реакциях аллилирования при абсолютном стереохимическом контроле

Реакции между аллилсиланами и альдегидами могут протекать и в условиях абсолютного стереохимического контроля. Кумада и др. в 1982 г [49] показали, что хиральные аллилсиланы **1** реагируют с простыми альдегидами **2** с высокой энантиоселективностью (схема 6). В дальнейшем, другими исследователями также представлены примеры таких превращений [12, 50-57]. Хуангом и Панеком продемонстрировано успешное применение этого стереоконтролируемого процесса в синтезе метил-*L*-каллипелтозы [58].

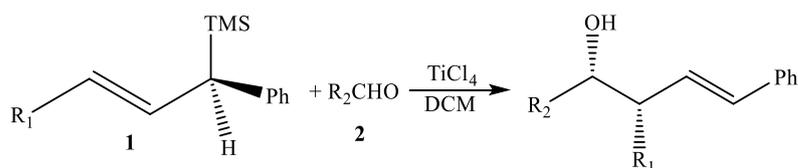


Схема 6

Обратный пример взаимодействия нехирального аллилсилана **4** с оптически активным альдегидом **3** продемонстрирован Д'Аниэло и Таддеи [59]. Образующийся, в этом случае, продукт конденсации **5** имеет *син*-расположение заместителей (схема 7).

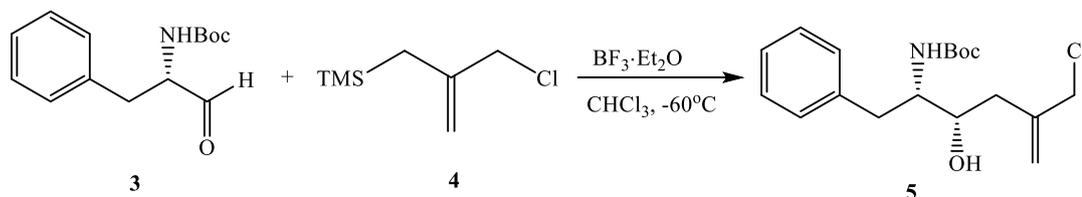


Схема 7

Большое число литературных примеров описывают реакции между симметричными аллилсиланами и оптически активными альдегидами [60-61], а их применение в полном синтезе микотриенола и микотриенина I продемонстрировано в работе Панека [62].

Сохранение оптических характеристик субстратов в продуктах возможно также и при отсутствии условий для рацемизации одного из компонентов. Тогда диастереоселективность процесса можно регулировать добавлением конкретного энантиомерного субстрата. В работе Диаса и Гиакomini [63] показано, что взаимодействие между оптически чистыми аллилсиланом 6 и альдегидом 7 (схема 8) приводит к *син*-/*анти*- смеси изомеров в соотношении 75:25, тогда как реакция с энантиомерным альдегидом дает соотношение 48:52. Подобные результаты также представлены в ряде других работ [64-65].

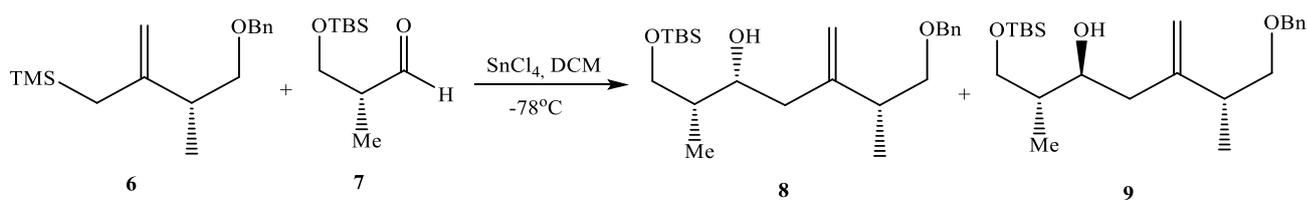


Схема 8

Аналогичным образом могут протекать внутримолекулярные реакции аллилирования альдегидов. На схеме 9 показано подобное превращение, продуктом которого является смесь веществ, с девятикратным преобладанием *син*-изомера [66].

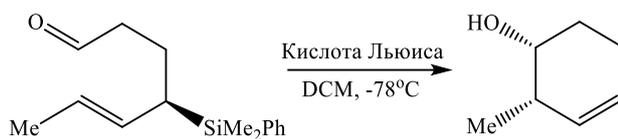


Схема 9

Известно несколько примеров использования в качестве активаторов хиральных комплексов кислот Льюиса для получения энантиобогащенных продуктов. Каррера и др. [67-68] были одними из первых, кто описал использование такого катализатора в реакции аллилирования альдегидов. Использование TiF_4 -(*S*)-BINOL комплекса позволяло получить требуемые изомеры с *ee* 95% (схема 10, I). В работе Эванса [69] показано использование в этой реакции комплекса трифторметансульфоната скандия (III) с хиральным пиридил-бис(оксазолином) (схема 10, II). Кроме этого, известны примеры использования тартрато-борановых [70] и палладий(II)-комплексов [71] в подобных реакциях.

Лотэнсом [72] описано использование циклогексилдиаминного производного аллилсилана **11** в реакции с альдегидом, получаемым из эпоксида **10** по Мейнвальду (схема 12).

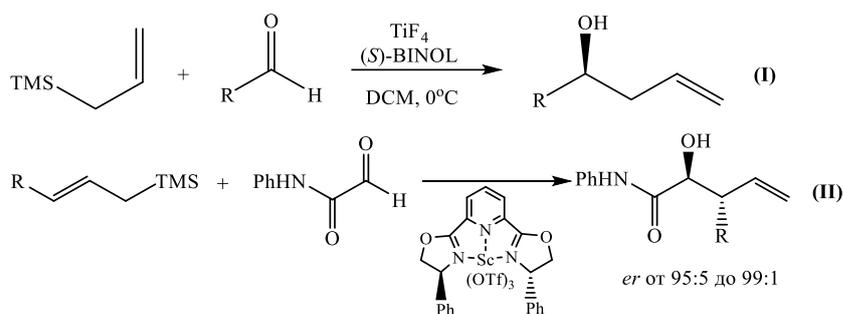


Схема 10

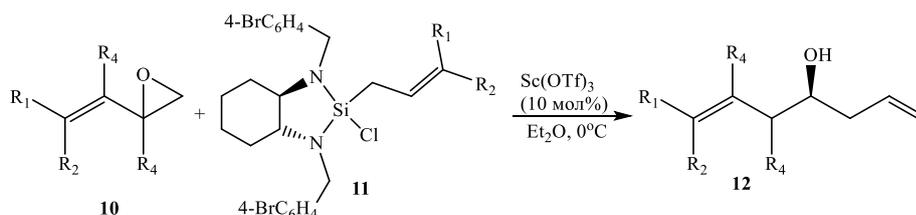


Схема 12

1.1.1.3 Реакции [2+2]- и [2+3]-аннелирования

Реакции [2+2]-аннелирования (схема 13) наиболее возможны между α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями и аллилсиланами. Кроме того, при возможности протекания сдвига по 1,2-сила-Вагнеру-Меервейну, более вероятными становятся реакции протекающие по [2+3]-механизму.

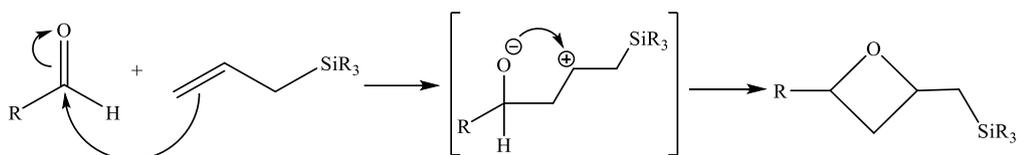


Схема 13

Известен пример, демонстрирующий влияние стехиометрических количеств тетрахлорида циркония на взаимодействие между альдегидами и аллилсиланами с объемными заместителями [73]. Так, при наличии ди-*трет*-бутилфенилсилильных групп реакция протекает по пути аннелирования уже при комнатной температуре (схема 14). Однако, в этих условиях выходы и диастереоселективность были довольно низкими.

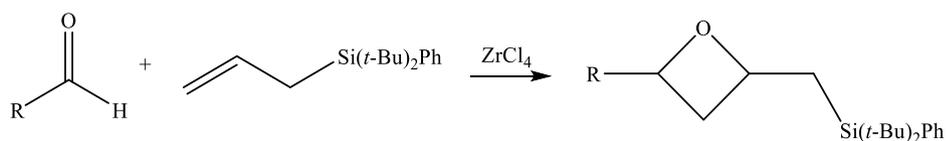


Схема 14

Хорошим примером [2+3]-аннелирования является реакция аллилсилана **13** с гидрокориичным альдегидом **14** [74] (схема 15).

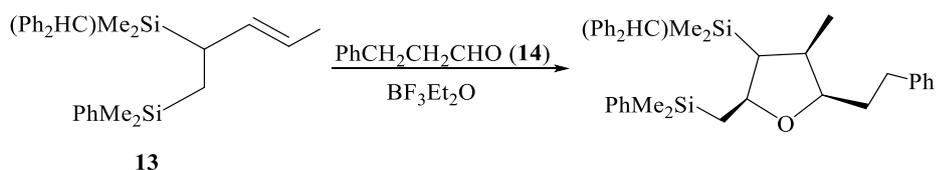


Схема 15

1.1.2 Аллирование кетонов

По сравнению с альдегидами, кетоны менее реакционноспособны в реакциях с аллилсиланами. Скорости реакции кетонов меньше и выходы ниже, чем у аналогичных альдегидов. Наиболее изучены фотокатализируемые превращения кетонов, протекающие по радикальному механизму. Например, *бис*-аллилирующие реагенты **15**, в которых присутствует силановый и станнанный фрагменты [75], могут вступать в реакцию с активированными дикетонами **16** с образованием *бис*-аллилированных продуктов (схема 16).

Пулидо и др. [76] описали внутримолекулярный вариант аллилирования кетонов **17** с образованием производных циклопентанола **18** и **19** (схема 17). Так, при наличии протона у β -углеродного атома происходило его элиминирование с образованием нового циклического аллилсилана **18** (путь А), а при его отсутствии продуктом являлось экзометиленовое производное **19** (путь Б).

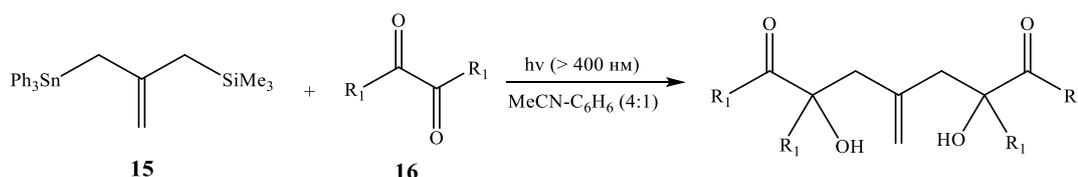


Схема 16

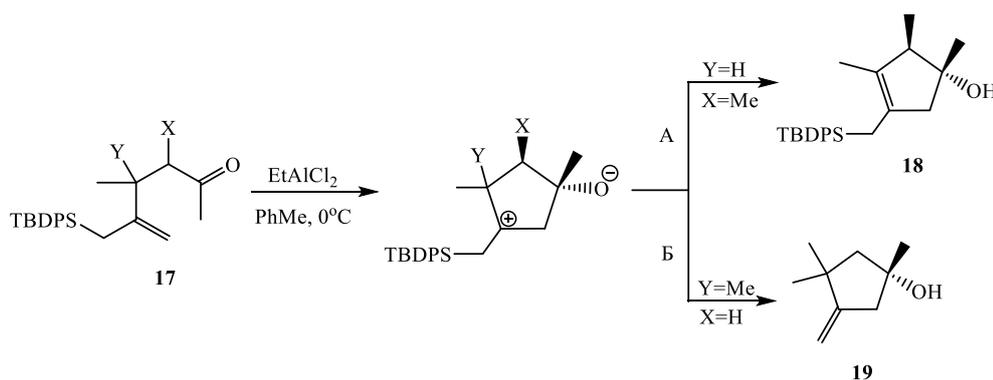


Схема 17

Похожим способом получены циклобутанола [77] и различные спиро- и конденсированные бициклические соединения [78-80].

1.1.2.1 Стереоконтролируемые реакции аллилирования

Известно не так много данных об асимметричном аллилировании кетонов аллилсиланами. Как и в случае с другими подобными реакциями присоединения, исследования проводились с использованием хиральных электрофилов. Так, при использовании оптически активных пируватов катализ тетрахлоридом титана может обеспечить умеренные степени энантиобогащения [81]. Также был достигнут некоторый прогресс в использовании β -гидроксикетонов для асимметричной реакции аллилсилилирования. Использование хиральных лигандов на основе 1,2-диаминоциклогексана на кремнии позволяет достичь высокой степени стереоиндукции, но, к сожалению, такие реакции ограничены в своих масштабах [82].

Недавно, группа Ямамото описала реакции аллиловых триметоксисиланов **21** с различными кетонами, при действии фторида серебра(I) [83] и хирального тетрафторированного 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бифенильного производного **22**, благодаря чему были обеспечены высокие выходы и энантиомерные обогащения (схема 18).

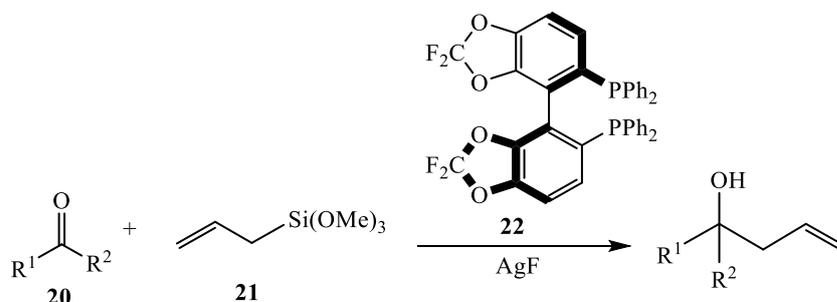


Схема 18

1.1.2.2 [2+3]-Аннелирование

Из-за более низкой реакционной способности кетонов, по сравнению с альдегидами, известно небольшое количество примеров реакций [2+3]-аннелирования. Одним из них является работа Акиямы, где показано, что увеличение стерической загруженности силана приводит к подавлению

элиминирования и увеличению доли реакции, протекающей по схеме [2+3]-циклоприсоединения. Аналогичная работа [84] описана теми же авторами, где, в качестве аллилсилилового компонента, используется хиральное фенилнафталильное производное аллилсилана **23**. Для данного превращения также характерно сохранение оптически активного центра в продукте (схема 19).

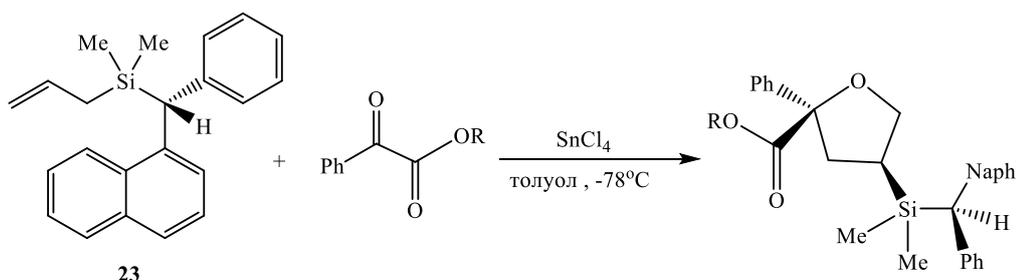


Схема 19

Ряд публикаций описывает преимущества использования хиральных аллиловых силианов в синтезе пектенотоксина-2 [85], цитреовируса и его 5-эпимера [86]. Позже Францом и др. [87] сообщалось, что комплексные соли, *in situ* образующиеся в результате взаимодействия хлорида скандия (III), трифторметилсульфоната серебра(I) и триметилсилилхлорида, при хелатировании некоторыми пиридиновыми производными RuVox лигандов, могут способствовать получению энантиомерно чистые продукты [2+3]-аннелирования аллилтриизопропилсилианов **25** и изатина **24** (схема 20).

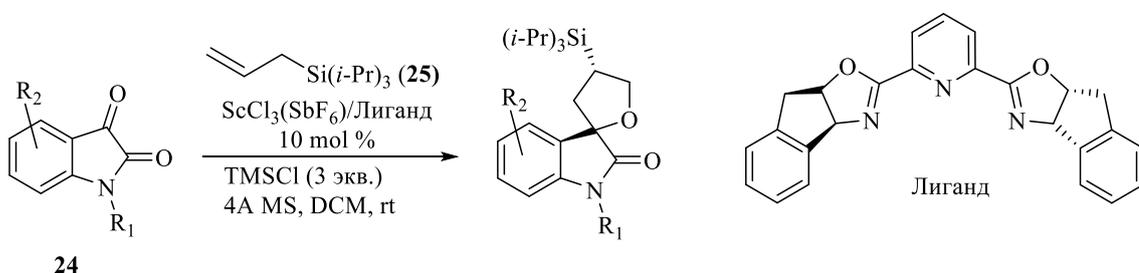


Схема 20

1.1.3 Аллилирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

1.1.3.1 Реакции [2+2]-аннелирования

Первый пример реакции [2+2]-аннелирования аллилсиланов представлен Сантелли и др. [88], в которой продемонстрировано образование производных циклобутана из енолятов титана, образованных в результате аллилирования α,β -ненасыщенных кетонов. Поздние работы показали, что продукт [2+2]-аннелирования является кинетическим, а при более высокой температуре реакция преимущественно приводит к [2+3]-продукту [89]. Во всех случаях, использование объемных лигандов, координирующихся по атому кремния, было необходимо для подавления побочно протекающей реакции по Хосоми-Сакураи.

Присоединение аллилсилана к любым α,β -ненасыщенным электронодефицитным группам (сложные эфиры, нитрилы, кетоны и альдегиды, далее EWG) может давать кольцевые системы **26**, подобные производным циклобутана или циклобутена (схема 21). Эти реакции почти всегда катализируются кислотами Льюиса для предотвращения процесса протодесилилирования. В одной из работ Ихара [90] сообщается об использовании в качестве протогенной кислоты Tf_2NH .

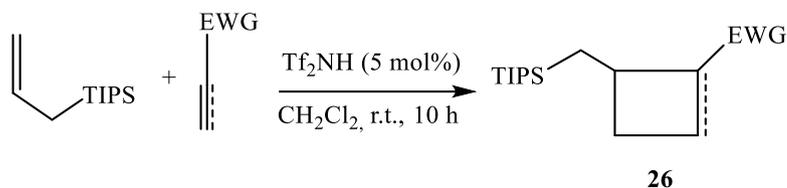


Схема 21

1.1.3.2 Реакции [2+3]-аннелирования

Как уже упоминалось выше, [2+3]-аддукты образуются при термодинамическом контроле. Это становится возможным при более высоких температурах, чем в реакциях [2+2]-циклоприсоединения, так как при этом обеспечиваются необходимые условия для перегруппировки 1,2-сила-Вагнера-Меервейна. Стереохимия этих реакций хорошо изучена и ключевой момент заключается в том, что EWG-заместители ориентируются в *транс*-положение

относительно силильной группы после *анти*-атаки енолята на C-Si-связь [91]. Подобные примеры представлены в целом ряде публикаций описывающих образование конденсированных бициклических соединений [92]. Напротив, Кнелькером и Графом описан пример [93] образования бициклического продукта **27**, в котором один из объемных *i*-Pr₃Si-заместителей располагается в *цис*-конфигурации к EWG (схема 22).

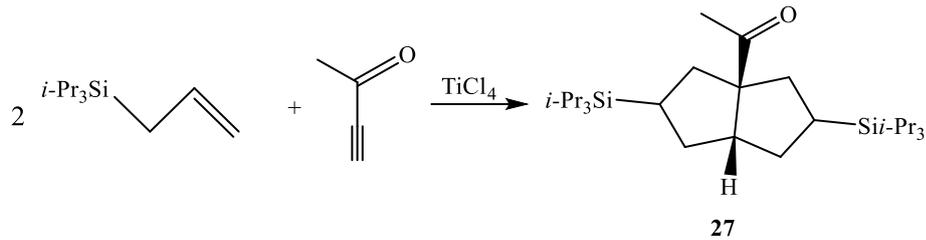


Схема 22

В реакциях формирования бициклов, ненасыщенный фрагмент в которых находится в *экзо*-положении к кольцу, образуются спироциклические соединения. В таких случаях сохраняется, описанное ранее, *транс*-расположение между EWG- и силильным заместителем. Это же справедливо и для внутримолекулярных вариантов этой реакции.

В некоторых случаях может происходить O-алкилирование вместо обычно наблюдаемого C-алкилирования. Таким образом, например, вместо циклопентанов образуются тетрагидрофураны. Здесь необходимо отметить, что возможность захвата зарождающихся карбокатионов кислородом является довольно затруднительной, из-за блокирования последнего кислотами Льюиса. Но, в случае некоторых ароматических соединений при наличии возможности для ароматизации может происходить O-алкилирование, например, при аллилировании хинонов [94]. В реакциях с триазилиндионами аналогично осуществляется N-алкилирование [95-97].

1.1.3.3 Реакция Хосомы – Сакураи

Реакции взаимодействия алилсиланов с EWG-содержащими субстратами могут протекать по пути аннелирования или аллилирования в зависимости от объема радикалов силильной части. Так как уменьшение стерических факторов силильной части молекулы, обычно, позволяет протекать реакциям аллилирования вместо реакций аннелирования, то для этих целей используют аллилтриметилсилан. Также типичным является катализирование такими кислотами Льюиса, как хлорид титана (IV) [98] или хлорид индия (III) [99]. Последний, например, как полагают, является промотором реакций Хосоми–Сакураи (схема 23).

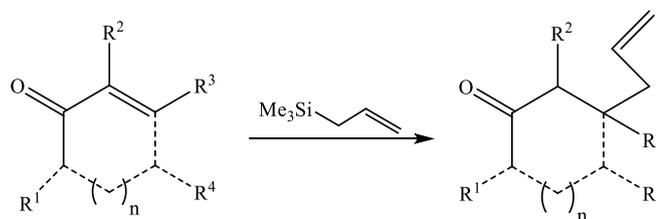


Схема 23

Кроме того, в этой связи изучены потенциалы многих функциональных групп, являющихся акцепторами Михаэля. Например, α,β -ненасыщенные нитросоединения подвергаются быстрому аллилированию при катализе кислотами Льюиса, так же как и производные малоната [100-101] и хиноны [102]. Последние можно генерировать *in situ* в one-pot синтезах [103]. Сообщалось, также, об асимметричных вариантах этих реакций [104] и использовании α,β -ненасыщенных ацилсиланов в качестве эквивалентов карбоксильной группы [105], как продемонстрировано в синтезе гонатетраенов [106].

В тех случаях, когда аллилсиланый фрагмент сопряжен с акцептором Михаэля, обязательно образуется кольцевая система. Обычно, такие циклы получаются с более высокими выходами, чем в аналогичных межмолекулярных вариантах реакций. Так, внутримолекулярное сопряженное аллилирование *эндо- α,β -ненасыщенных акцепторов Михаэля* приводит к образованию *цис-сочлененных*

бициклических систем [107, 108], хотя в некоторых ситуациях отмечается превалирование продуктов 1,2-присоединения. Данному вопросу посвящено большое количество исследований, в которых было продемонстрировано, что использование различных кислот Льюиса или их промоторов (таких как фторид-ион) может привести к радикальным изменениям хода реакции, как с точки зрения стерео-, так и регио(хемо)-селективности [109, 110]. Для α -силилметилдивиниловых систем возможно протекание реакции Назарова с образованием α -метиленовых кетонов, вместо циклопент-2-ен-1-онов, из-за более быстрого элиминирования силильной группы [111]. Классический циклический продукт Назарова может быть получен по внутримолекулярному варианту [112]. Сообщалось также о домино реакции Хосоми–Сакурай–Шмидта циклических енонов с образованием лактамов [113].

Резюмируя данные раздела, можно сказать, что, как правило, сопряженное аллилирование происходит как присоединение-элиминирование по Хосоми–Сакурай, но в ряде случаев отмечена возможность реализации радикальных вариантов [114].

1.1.3.4 Присоединение к α , β , γ , δ -системам

Когда α,β -ненасыщенная система имеет виниловый заместитель в β -положении, становится возможным новый вариант гомологичного сопряженного 1,6-присоединения. В общем, направление превращения определяется выбранными условиями и видом промотирующего агента, но все же более предпочтительным является 1,6-присоединение [115, 116]. Маджетич и др. [117] показали, что этому варианту способствует катализ кислотами Льюиса, тогда как использование фторид-иона благоприятствует 1,4-присоединению (схема 24). В синтетическом плане реакции 1,6-присоединения удобны для получения семичленных циклических систем так, как это продемонстрировано в синтезе *эпи*-Видрола [119].

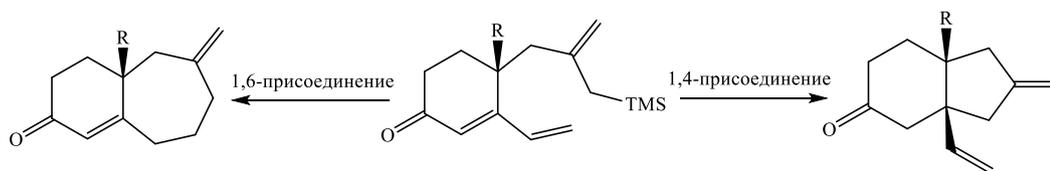


Схема 24

1.1.4 Аллилирование других карбонильных систем

1.1.4.1 Сложные эфиры и ангидриды

Как правило, сложные эфиры не обладают высокой реакционной способностью по отношению к аллилсиланам, за исключением жестких условий с использованием сильных кислот Льюиса [119, 120].

Дивинилдисилан **28** реагирует с малеиновым ангидридом по Дильсу-Альдеру с образованием аллилового дисилана **30**, который в жестких условиях реакции (AlCl_3) претерпевал внутримолекулярную реакцию аллилирования с высвобождением карбоксильной группы (схема 25). Интересно то, что без добавления хлорида алюминия реакция не протекала в варианте Дильса-Альдера. Кроме этого, неожиданным результатом реакции явилось образование экзo-продукта **31** [121].

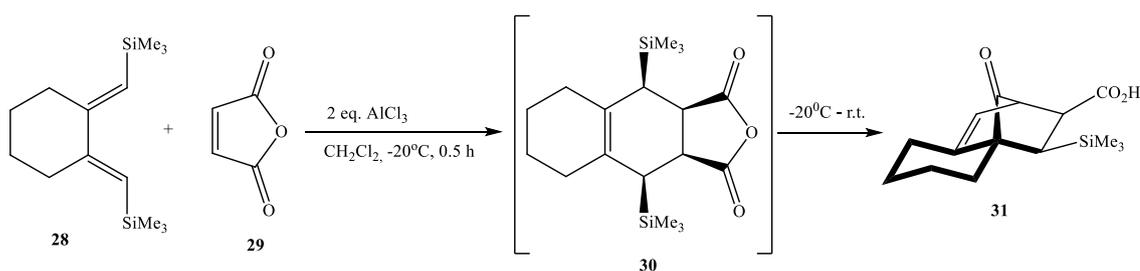


Схема 25

Как и эфиры, ангидриды являются малоактивными субстратами для реакций Хосоми-Сакураи. В случае же ее реализации, она протекает через образование промежуточного кетона, который трансформируется в третичный спирт. Например, Сантелли и др. [122] показали, что аллилтриметилсилан **33** при

взаимодействии с трифторуксусным ангидридом **32** дает 4-(трифторметил)гепта-1,6-диен-4-ол **34** с очень хорошим выходом (схема 26). Более реакционноспособные алкилтеллуруенилангидриды могут также вступать в подобные превращения в условиях катализа кислотами Льюиса [123].

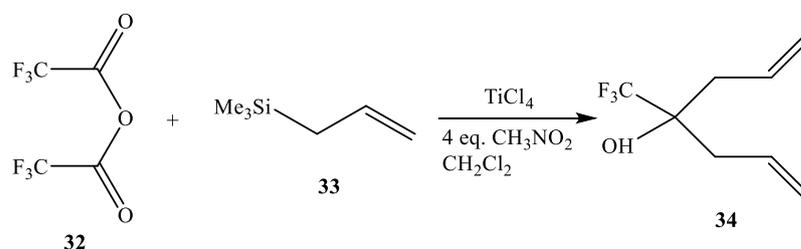


Схема 26

1.1.4.2 Хлорангидриды

В отличие от эфиров и ангидридов, алкилирование хлорангидридов аллилсиланами изучено достаточно подробно. Как правило, реакции способствуют сильные кислоты Льюиса, такие как хлорид алюминия [124] или титана(IV) [125]. В одном из таких примеров Фудзитой и др. [126] описано аллилирование хлорангидрида кислоты **35** с сульфонсодержащим аллилсиланом **36** с получением кетона **37** с высоким выходом (схема 27). Возможности практического применения этого превращения продемонстрированы в полном синтезе херитонина [127].

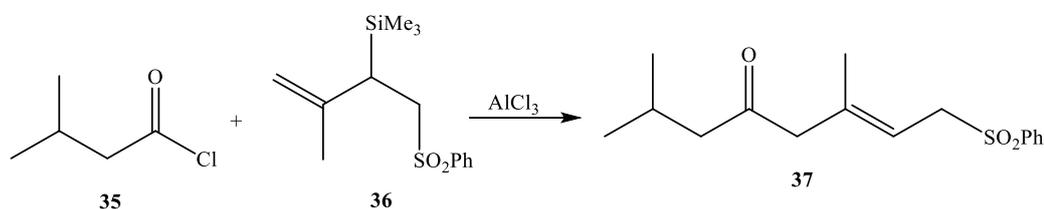


Схема 27

Авторы [128, 129] описали внутримолекулярные варианты этой реакции для получения циклов различных размеров, а также использование для аллилирования ненасыщенного комплекса ацилхлорида с железом [130].

1.1.4.3 Хлорформиаты

Так как хлорангидриды в реакциях с аллилсиланами более активны, чем соответствующие сложные эфиры, то вполне вероятно, что это является результатом высокой льюисовской основности атома хлора, что делает возможным образование иона ацилия. Таким образом, хлороформиаты должны выступать в качестве акцепторов аллильных групп в реакции Хосоми–Сакураи, если выбранная кислота Льюиса недостаточно сильна, чтобы привести к полной ионизации хлорангидрида. Ола и др. [131] сообщали, что хлорид алюминия может успешно способствовать подобному превращению с отличным выходом (схема 28). Но, поскольку алкилхлороформиаты полностью ионизируются в присутствии сильных кислот Льюиса, то более предпочтительным является применение арилхлороформиатов **38**, что является довольно серьезным ограничением в применимости этого метода [131].

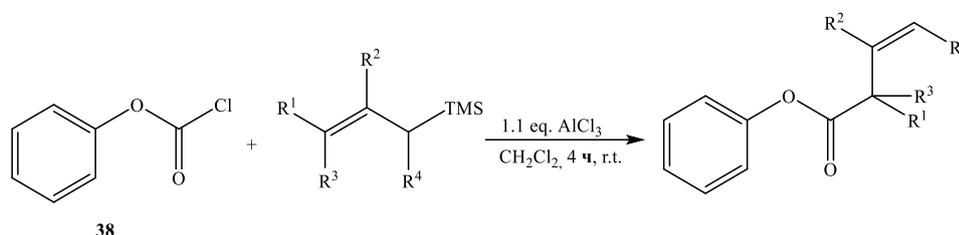


Схема 28

1.1.4.4 Ацилсиланы

Использование хлорида титана(IV) в качестве агента, вызывающего частичную ионизацию α -хлорацилсиланов, описано Хориучи и др. [132]. Если считать, что они действительно ионизируются под действием TiCl_4 , то получающиеся карбокатионы будут изоэлектронны по отношению к другим β -силильным карбокатионам и поэтому склонны претерпевать 1,2-сила-Вагнера-Меервейна сдвиг для получения более стабильных карбокатионов, если такие

возможны. Такие ацилсиланы **39** действительно претерпевают подобное превращение, поскольку продукт силильного сдвига стабилизируется как β -эффектом кремния, так и мезомерным эффектом карбонильной группы (схема 29).

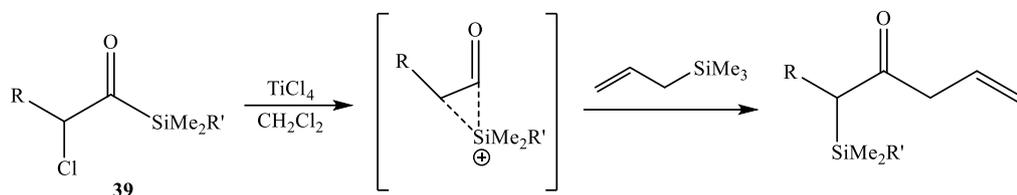


Схема 29

1.1.4.5 Изоцианаты

Известно несколько примеров взаимодействия изоцианатов **41** с аллилсиланами **40**, которые генерируют хлорсульфонамидные анионы, подвергающиеся перегруппировке 1,2-сила-Вагнера-Меервейна [133] с образованием производных пирролидин-2-онов **42** с высокими общим выходом и диастереоселективностью (схема 30). Итоговая пространственная ориентация заместителей в полученных продуктах характеризуются взаимным *транс*-расположением [134, 133].

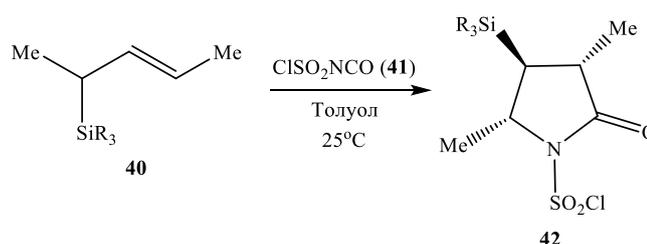


Схема 30

1.1.5 Аллилирование С=Х-связей

1.1.5.1 Тиокарбонильные соединения

Фактов аллилирования тиокарбонильных соединений описано довольно мало. В 1992 г. Дель Инносенти и др. сообщали о результатах своих попыток аллилсилилирования тиокетонов [135]. Интересно то, что аллилсилилирование происходит тиофильным способом, приводя исключительно к S-аллилированным продуктам. Кроме того, реакция протекает не по ожидаемому S_E2' -механизму, а видимо через образование новой связи вместо кремний-углеродной, что скорее указывает на S_E1 -процесс. Доказательством этого послужил тот факт, что трансформация осуществлялась при промотировании фторид-ионом, а замена этой группы показала отсутствие S_E2' превращения.

1.1.5.2 Тиониевые ионы

Смещение поляризации к атому серы в двойной связи углерод-сера может быть использовано для C-аллилирования, а не S-аллилирования. Ионы тиония, которые могут быть легко получены путем кислотного разложения дитиоацеталей и кеталей [136] и α -галогенсульфидов, катализируемых кислотой Льюиса [137], реагируют исключительно по атому углерода тионильной группы, тем самым образуя гомоаллильные тиоэфиры, как правило, с очень хорошими выходами. Альтернативный подход к аллилированию тиониевых ионов был описан Вестерлундом, в котором гидридное отщепление тритилтетрафторборатом из 1,3-дитианов обеспечивало получение солей тетрафторбората 1,3-дитиения, являющихся тиоэфирными эквивалентами ионов сульфидных соединений. Их алкилирование различными аллиловыми силанами протекало с очень хорошими выходами [138].

1.1.5.3 Ионы селония

Ионы селония (группы $C=Se^+-R$) представляют собой крайне малоизученный класс ионов, которые редко используются в классической органической химии. Поэтому неудивительно, что в литературе очень мало работ касающихся их аллилирования. Херманса и Хевеси сообщали, как диселеноацетали и кетали, с помощью катализа кислотами Льюиса, реагируют с образованием ионов селония. Затем они могут быть аллилированы способом, аналогичным ионам оксикарбения и тиония [139]. Поскольку селенолы, имеющие значения pK_a около 5, обладают умеренно кислыми свойствами [140], они являются достаточно хорошими нуклеофугами для прямой замены аллильной группой, особенно при дополнительном промотировании. В другой публикации, Сильвира и др. описывали аналогичную реакцию триселеноформатов с образованием аллилированных диселеноацеталей [141].

1.1.6 Аллилирование других π -систем

1.1.6.1 Йодозил/йод(III) соединения

Аллилсиланы реагируют с йодозильными соединениями **43** в присутствии сильных кислот Льюиса, таких как трифторид бора, с образованием трехвалентных соединений йода **44** (схема 40). Образующийся, таким образом, олефин является частью аллилийодидной системы и подвергается инверсии заряда («umprolung»), ввиду наличия хорошо уходящей йодобензольной группы. При наличии внутреннего нуклеофила, такого как гидроксильная группа, аллильное замещение приводит к циклическому продукту **46** [142], а при его отсутствии, возможно осуществление межмолекулярного замещения **45** [143]. Трехвалентные соединения йода являются настолько хорошими уходящими группами, что даже неактивный бензол может реагировать по Фриделю-Крафтсу [144]. Кроме того, было показано, что иодозилбензол непосредственно окисляет аллилсиланы (опять же при катализе трифторидом бора), заменяя углерод-кремниевую связь сопряженной углерод-кислородной. Этим способом можно получать енали непосредственно из аллилсиланов [145]. В свою очередь, другие соединения йода(III) выступают в

качестве восстановителей, способствуя замещению атома кремния на трифторметильную группу [146].

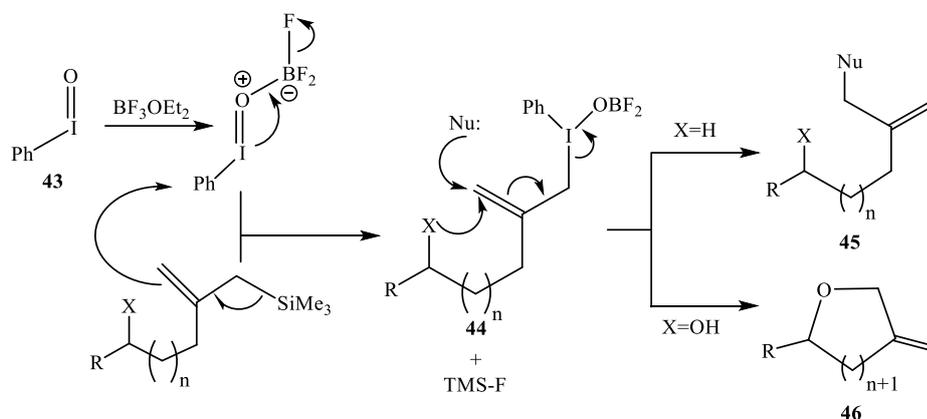


Схема 40

1.1.6.2 Алкилидены

Алкилидены титана, которые, как полагают, получают реакцией производных титаноцена(II) с тиоацетальми и тиокетальми [147], взаимодействуют с аллилсиланами по механизму [2+2]-присоединения и могут давать функционализированные *E*- и *Z*-замещенные аддукты с хорошими выходами. Также есть примеры метатезиса с рутениевыми [148] и молибденовыми [149] производными.

1.1.6.3 Соли диазония

Тетрафторборатные соли диазония 48, которые известны химической активностью в отношении нуклеофилов (реакция Зандмейера), взаимодействуют с аллилсиланами, типа 47 с хорошими выходами с образованием соответствующих аллиловых азосоединений 49 (схема 41). При наличии аллильного водорода рядом с диазогруппой ($\text{X}=\text{H}$), первичные аллильные азопродукты, получающиеся обычным $\text{S}_{\text{E}}2'$ -замещением, подвергаются 1,3-таутомеризации с образованием производных гидразона при нагревании до комнатной температуры [150].

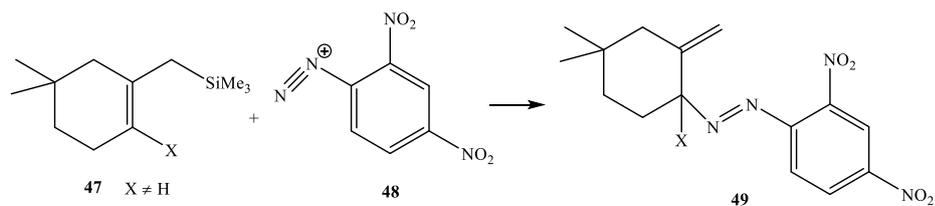


Схема 41

1.1.6.4 Алкены

Алкены способны координироваться с сильными кислотами Льюиса, такими как AlCl₃, значительно повышая свою электрофильность. В этих условиях аллилсиланы могут их аллилировать. Присоединение происходит по правилу Марковникова: силан присоединяется в терминальное положение, а аллильная группа в более замещенное (схема 42) [151]. Замещение в циклических алкенах происходит по *trans*-типу и зачастую сопровождается аллильной инверсией.

Когда в качестве субстратов выступают 1,3-бутадиены или диаллилсиланы, можно наблюдать образование продуктов циклоприсоединения.

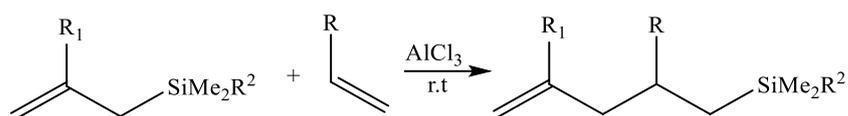


Схема 42

При осуществлении внутримолекулярного типа превращения в присутствии тетрахлорпалладата лития обнаруживается продукт присоединения хлора [152]. Другие активаторы, такие как монтмориллонит, суперкислоты и некоторые тяжелые металлы, также могут катализировать подобные реакции [153-155].

1.1.6.5 Алкины

Алкины, как и алкены, реагируют с аллилсиланами по механизму *транс*-замещения и региоселективностью согласно правилу Марковникова. Например, Ямамото и др. [156] сообщали о катализируемом хлоридом гафния(IV) присоединении аллилсиланов **50** к алкинам **51** (схема 43). Несколько позже был представлен и внутримолекулярный вариант этого превращения [157].

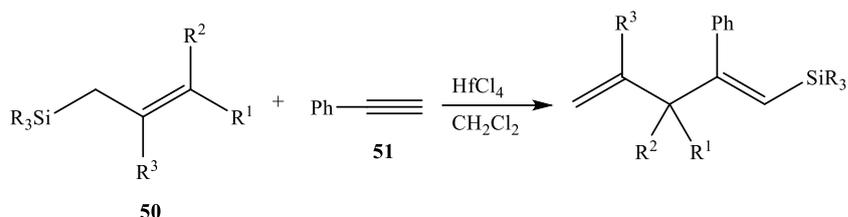


Схема 43

Известны также примеры катализа монтмориллонитом [158], комплексами алюминия [159], индием [160], галлием [161] и различными переходными металлами [162-165].

1.1.6.6 Другие системы

Следует упомянуть о двух дополнительных типах присоединения аллилсиланов к π -системам. Во-первых, это каскадные превращения, представляющие собой присоединение аллилсилана к ранее активированному субстрату, с итоговым образованием карбкатиона. Прибавление аллилсилана в момент полного или начального образования карбкатиона зависит от конкретной ситуации. В любом случае, в этих каскадных реакциях могут образовываться несколько циклов. Например, Грико и Фобар показали, что гомоаллильные амины **52** в условиях реакции Манниха дают ион иминия **53**, который подвергается 6-(1,5)-реакции Принса с алкеном. Генерирующийся карбкатион, захватывается аллильной триметилсилильной группой с образованием *транс*-конденсированного бициклического соединения **54** (схема 44). Стереохимический результат данной трансформации легко объясняется с помощью модели Циммермана-Тракслера

[166]. Подобным образом синтезированы и другие полициклические системы, в том числе и стероидные [167].

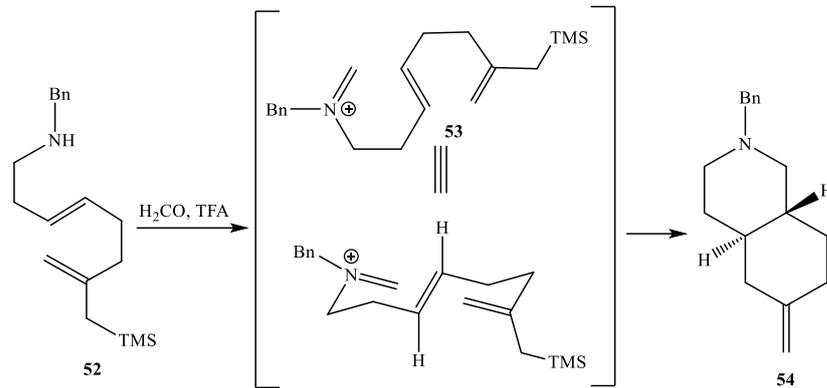


Схема 44

В некоторых случаях электронообогащенные олефины, такие как виниловые и силиленоловые эфиры, могут быть аллилированы в окислительных условиях. Например, силиленоловые эфиры **55**, в которых кремниевая часть имеет аллильный остаток, могут подвергаться окислению церийаммонийнитратом по енолэфирной группе (схема 45). Аналогично может протекать и внутримолекулярное аллилирование, с образованием α -замещенных карбонильных соединений [168]. Для промотирования подобных превращений могут быть использованы реагенты на основе ванадия [169] и марганца [170], а также анодных методы [171].

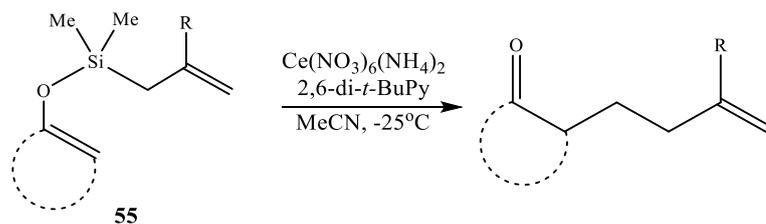


Схема 45

1.1.7 Протодесилилирование

Протодесилилирование аллилсиланов протекает через образование промежуточного карбокатиона с последующим десилилированием и миграцией двойной связи. Выбор кислот, их концентраций, времени реакции и температуры в значительной степени определяется степенью замещенности двойной связи в аллилсилане. Так, для циклических субстратов **56** и **57**, а также для линейного аллилсилана **58** подходят мягкие условия кислотного катализа.

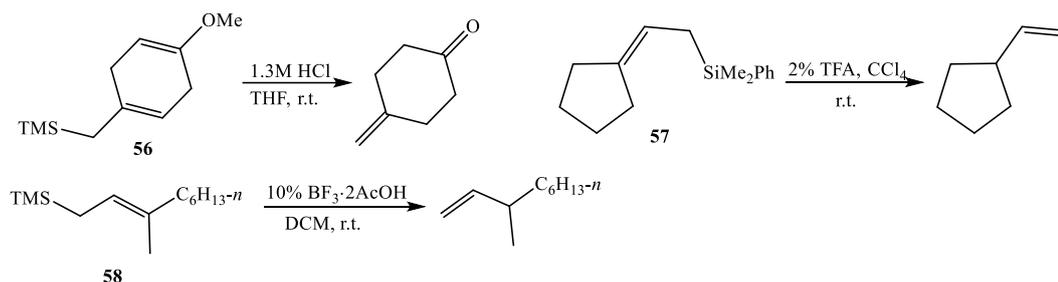


Схема 46

В случае возможности дестабилизации карбокатиона, например карбонильной группой в еноне **59**, необходимы жесткие условия кипячения в присутствии комплекса уксусной кислоты с BF₃. Для фуранового производного **60** реакция протекает без енолизации с протодесилилированием в цепи заместителя (схема 47).

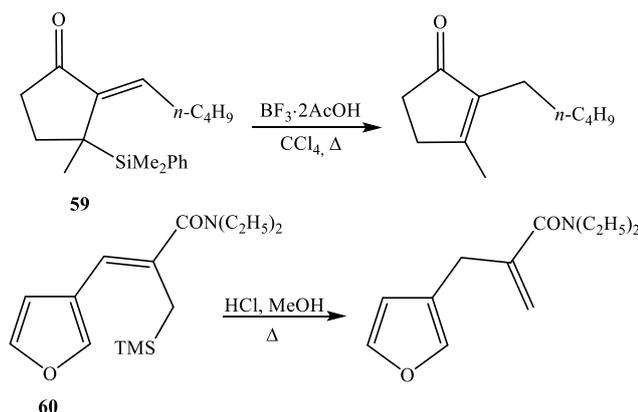


Схема 47

Что касается стереохимии, то образующиеся продукты, обычно имеют *анти*-ориентацию заместителей. Однако в ряде случаев отмечены другие варианты

стереоконтроля, как для аллилсиланов **61** и **62**, у которых определяющим фактором выступает креслообразное переходное состояние (схема 48).

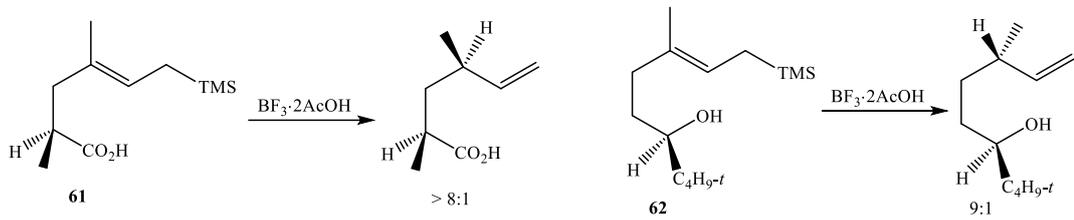


Схема 48

Протодесилилирование возможно также и при нуклеофильном катализе, например, K_2CO_3 в метаноле, *трет*-бутилаткалием в гексаметаполе и CsF в DMFA или DMSO при 100°C . Стадия протонирования, обычно, приводит к более замещенным алкенам в независимости от положения силила, так что при катализе кислотами и нуклеофилами реакция протодесилилирования может протекать комплементарно (схема 49). При наличии в молекуле свободной гидроксильной группы этот процесс может сопровождаться окси-перегруппировкой Коупа [172] (схема 50).

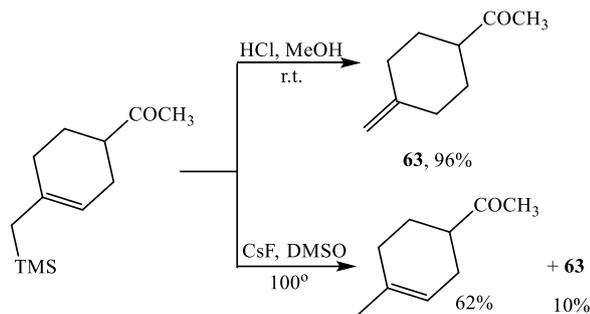


Схема 49

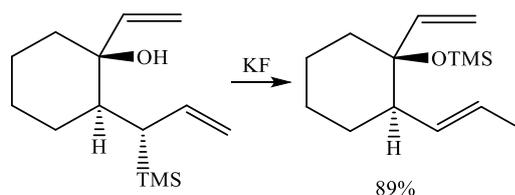


Схема 50

На практике протодесилирование аллилсиланов является хорошим способом контролируемого получения изолированных двойных связей. Кроме того, оно может быть использовано для защиты спиртов (схема 51), которое осуществляется в условиях кислотного катализа, что существенно отличает этот метод, в сравнении с обычными вариантами силилирования.

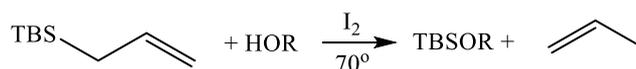


Схема 51

1.1.8 Алкилирование

Известны варианты взаимодействия аллилсиланов с электрофилами не только металлостабилизированными, но и *in situ* генерируемыми из подходящих субстратов, таких как алкилгалогениды, спирты, простые эфиры и др. Третичные алкилгалогениды, типа **65** реагируют с аллилсиланами **64** стереоспецифично и региоспецифично в присутствии тетрахлорида титана, и возможно взаимодействие по двум четвертичным атомам углерода в **66** и **67** (схема 52).

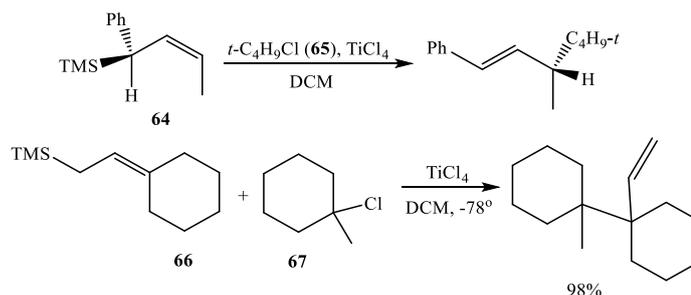


Схема 52

Описаны также внутримолекулярные протон-инициируемые реакции алкилирования аллилсиланов [173], например, превращение вторичного хлорпроизводного **68** при 250 °C (схема 53).

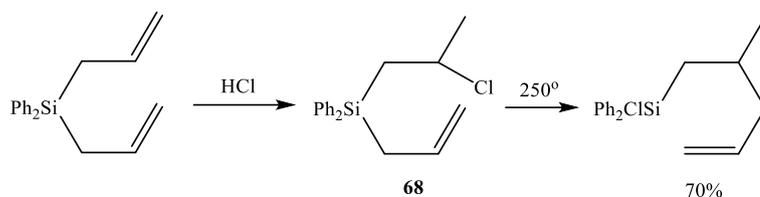


Схема 53

Та же реакция протекает в более мягких условиях, если катионный центр третичный (схема 54). Таким же закономерностям подчиняются и реакции со спиртами простыми и сложными эфирами и нитроалканами.

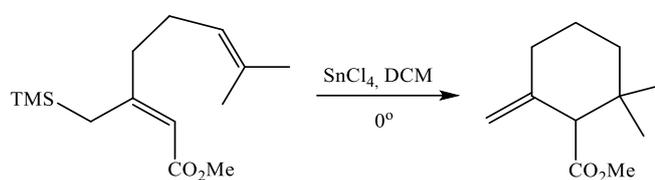


Схема 54

Интересны взаимодействия аллилсиланов с эпоксидами и оксетанами. Например, реакция **69** и **70** с оксидом этилена в присутствии тетрахлорида титана протекает как регио-, так стереоспецифично (схема 55).

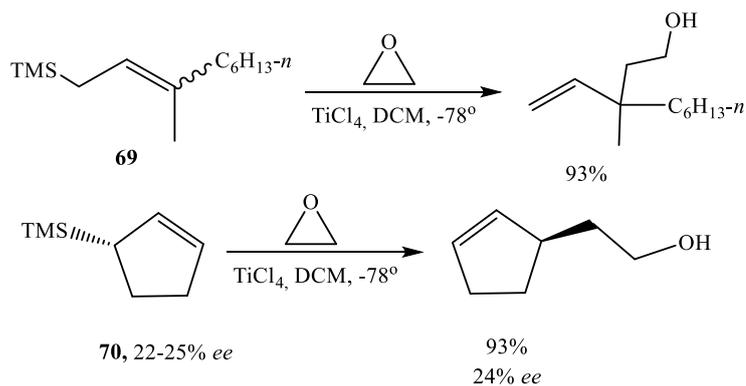


Схема 55

Схожим образом реагирует и оксетан **71**, приводя исключительно к продукту 1,4-присоединения **72** (схема 56).

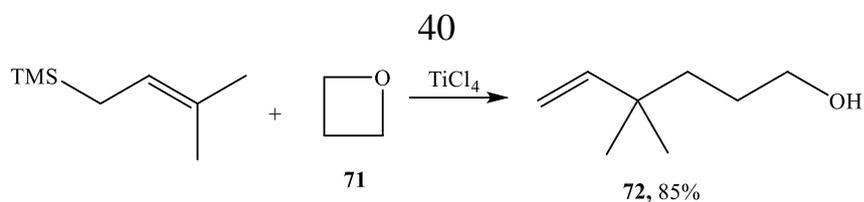


Схема 56

1.2 Другие превращения аллилсиланов

Превращения аллилсиланов под действием различных электрофилов представляют собой самый изученный и систематизированный аспект их реакционной способности. Однако, синтетический потенциал этих соединений в действительности значительно больше. Интерес представляют также и другие их трансформации, например перегруппировки, радикальные или окислительные процессы. В этой части литературного обзора основное внимание будет уделено самым последним, необычным, а также близко относящимся, к теме диссертационного исследования, результатам.

1.2.1 Свободнорадикальное карбоцианирование

Хассаном и др. представили интересный результат карбоцианирования [174], в котором отмечено, что при использовании *p*-TolSO₂CN, в качестве источника цианогруппы, помимо продукта цианирования **73** наблюдалось замещение *para*-толуилсульфонильного остатка у γ -углерода аллилсилана **74** (схема 57).

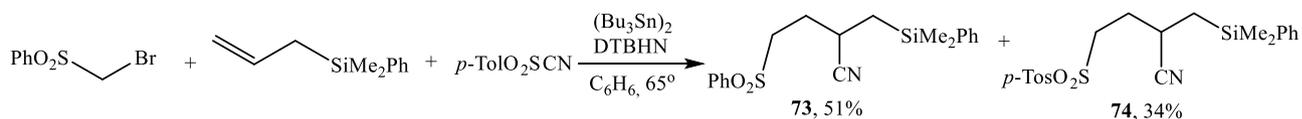


Схема 57

При использовании хиральных аллилсиланов **75** в тех же условиях наблюдалась высокая диастереоселективность реакции, обусловленная, по всей видимости, объемными заместителями в **75** (схема 58).

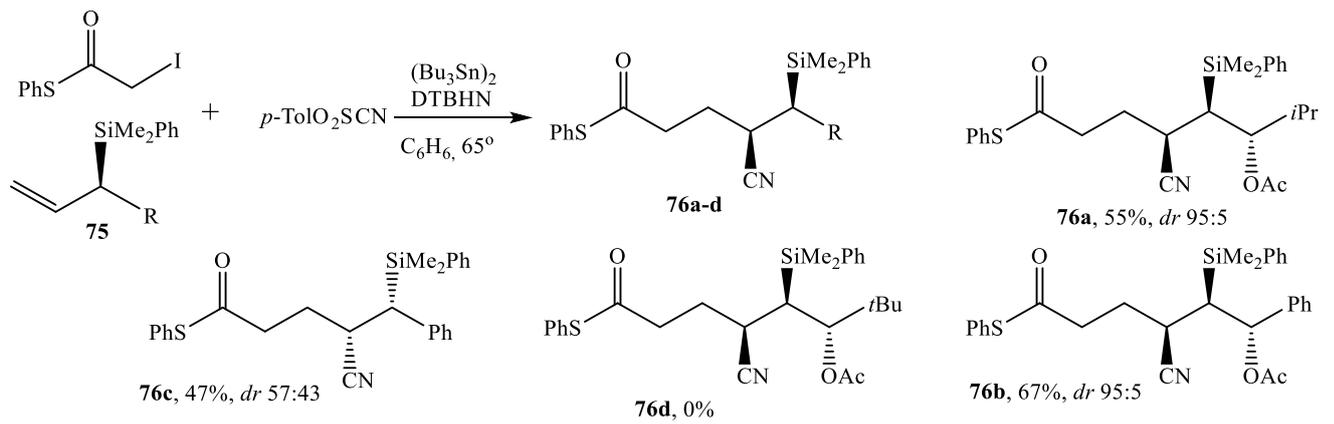


Схема 58

1.2.2 [3,3]-Сигматропная перегруппировка аллилсилилцианатов

Исследования Генриона [175] показали, что при использовании, в качестве субстратов, γ -гидроксиалкенилсилильных производных **77** можно получать различные α -аминоаллилсиланы **78** [3,3]-сигматропной перегруппировкой аллилцианатов (схема 59).

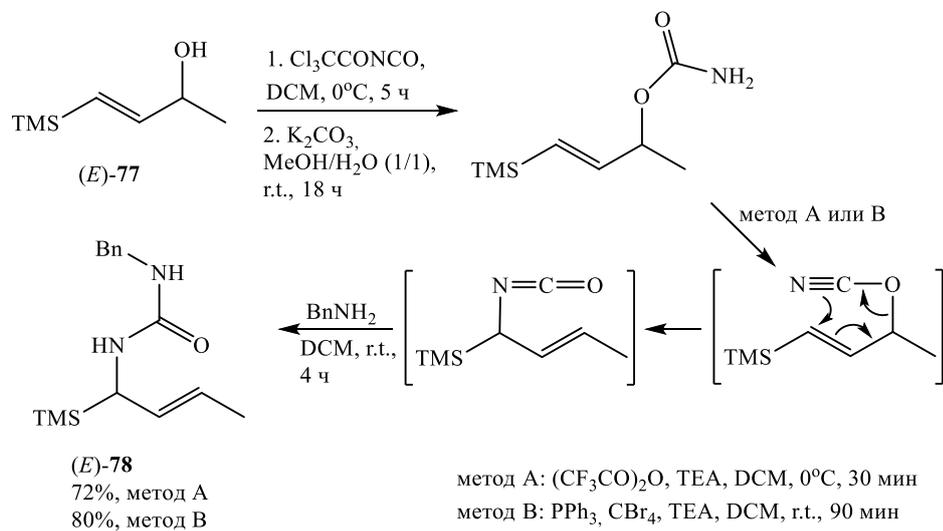


Схема 59

1.2.3 Rh-катализируемые превращения

В исследованиях национального колледжа Нара [176] описано Rh-катализируемое присоединение Ph-группы к енонам **80-82** при действии триаллилсилана **79** при катализе TBAF (схема 60).

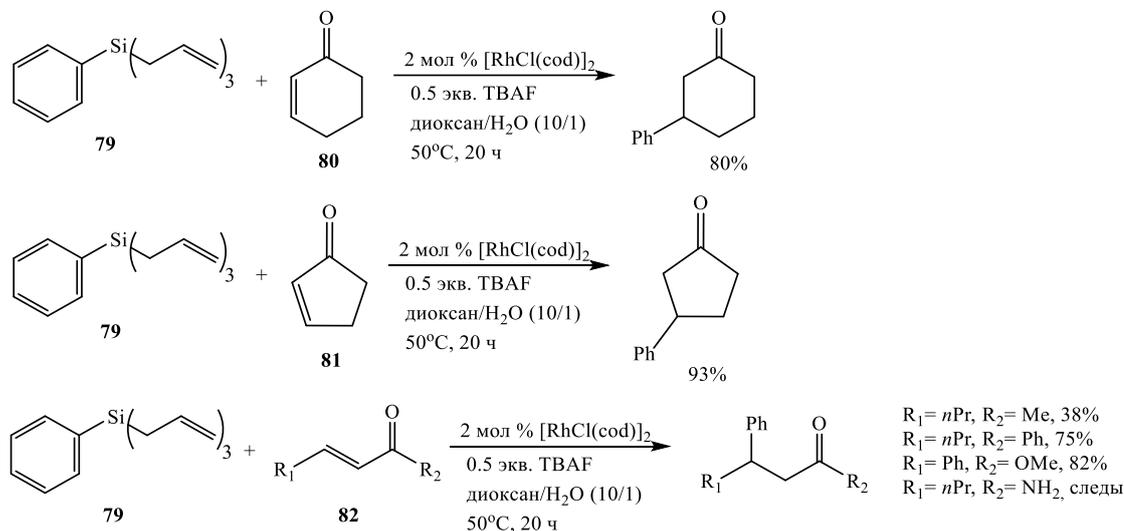


Схема 60

Подобное арилирование при действии родиевых катализаторов описаны Ои для случаев использования в качестве субстратов карбонильных соединений [177-183]. Кроме того, Накао и Хияма показали возможность трансметаллирования триаллил(арил)силанов в похожих условиях [184-186].

1.2.4 Окислительные трансформации

Взаимодействия аллилсиланов с различными окислителями изучены достаточно хорошо, при этом наибольший интерес для синтетической химии представляют те превращения, которые приводят к гидрокси-содержащим продуктам. Здесь наибольший интерес заключается в том, что пространственное расположение вновь образующейся функциональной группы по месту двойной связи во многом определяется конфигурацией силильного фрагмента. Кроме того, варьируя размеры и типы окислительных реагентов также можно оказывать

влияние на стереоселективность процессов. Среди них наиболее важными являются реакции дигидроксилирования и эпоксицирования аллилсиланов.

1.2.4.1 Дигидроксилирование аллилсиланов

Дигидроксилирование функционализированных хиральных аллилсиланов является простым методом получения лактонов, циклических и нециклических полиолов [1]. Так, энантиомерно чистый (*E*)-аллилсилан **83**, содержащий β -эфирную функцию, при дигидроксилировании лактонизуется *in situ* с образованием диастереомерных γ -лактонов **84** и **85** с хорошими выходами, но с низким диастереоконтролем (схема 61). Увеличение энантиомерного избытка было достигнуто при использовании DHQ в качестве хирального лиганда. Флеминг также описывал низкий уровень стереоконтроля в реакциях дигидроксилирования (*E*)-аллилсиланов. Напротив, дигидроксилирование по Шарплессу протекало стереоспецифично в случае циклического диенилсилана **87**, легкодоступного из арилсилана **86**. Так, в присутствии AD-mix[®] и (DHQ)₂PYR (гидрохинин-2,5-дифенил-4,6-пиримидиндиилдиэфир), как хиральных лигандов, **87** с хорошим выходом дает аллилсилан **88** с *син*-расположением гидроксильных групп.

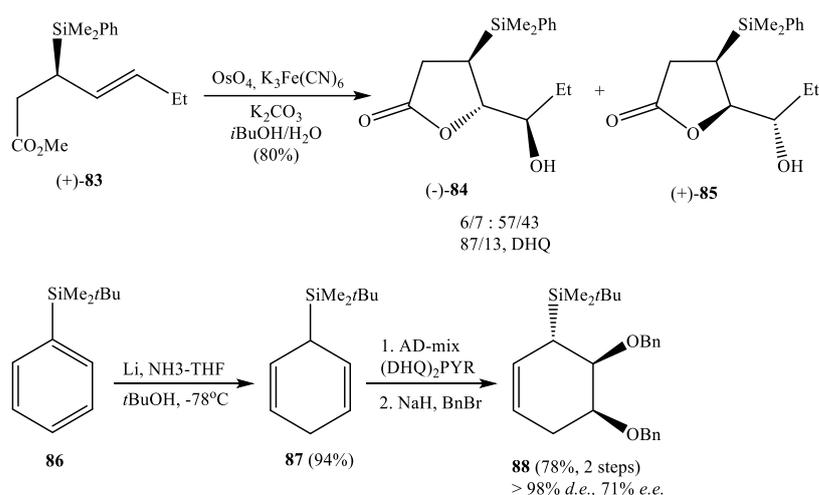


Схема 61

Аллилсиланы, схожие по структуре с **88** представляют собой перспективные блоки для использования в синтезе функционализированных циклических

синтонов. Дальнейшее окислительное расщепление связи кремний-углерод позволяет трансформировать аллилсиланы в аллиловые спирты, которые затем можно эпоксидировать или окислять в еноны. Подобный подход успешно реализован в полном синтезе (-)-палитантина **91** из коммерчески доступного PhMe₂SiCl **89** (схема 62).

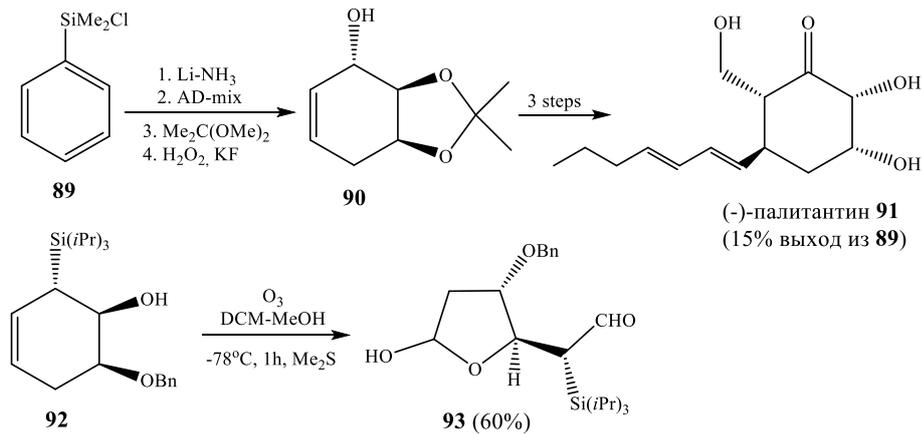


Схема 62

Интересна также разработанная Ландаи и Зекри последовательность «восстановление по Берчу-дигидроксилирование-озонолиз» R₃Si-аренов позволяющая получать ациклические полиолы и лактолы [187-188]. К примеру, полученное по этой схеме монобензилпроизводное диола **92**, восстановительным озонлизом превращают в лактол **93**. Ими были также изучены реакции дигидроксилирования циклических аллилсиланов **94a,b** (схема 63) [189-191]. Использование OsO₄ обуславливало *анти*-расположение гидроксильных групп, в то время как окисление *m*-CPBA приводило к *син*-окислению, что объясняется направляющим действием свободной гидроксильной группы.

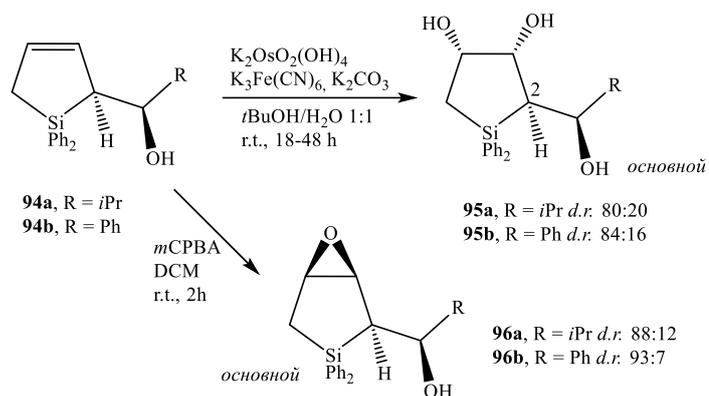


Схема 63

1.2.4.2 Эпоксидование аллилсиланов

В условиях эпоксибования аллилсиланов, образующиеся эпоксисиланы нестабильны, и, элиминированием по Петерсону со сдвигом двойной связи согласно S_E' -механизму, превращаются в соответствующие аллиловые спирты [192]. При наличии в исходном аллилсилане нуклеофильного заместителя возможен внутримолекулярный сдвиг, например, с последующей лактонизацией, который продемонстрирован Уардом и Проктером при эпоксибывании **97** действием *m*-CPBA (схема 64).

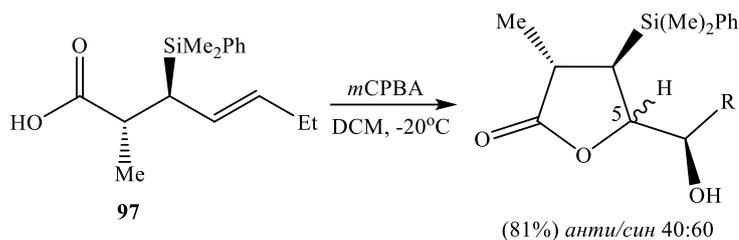


Схема 64

Ландаи и Парра-Рападо исследовали эпоксибывание аллилсиланов, содержащих β -гидроксильную функцию в различных условиях (схема 65).

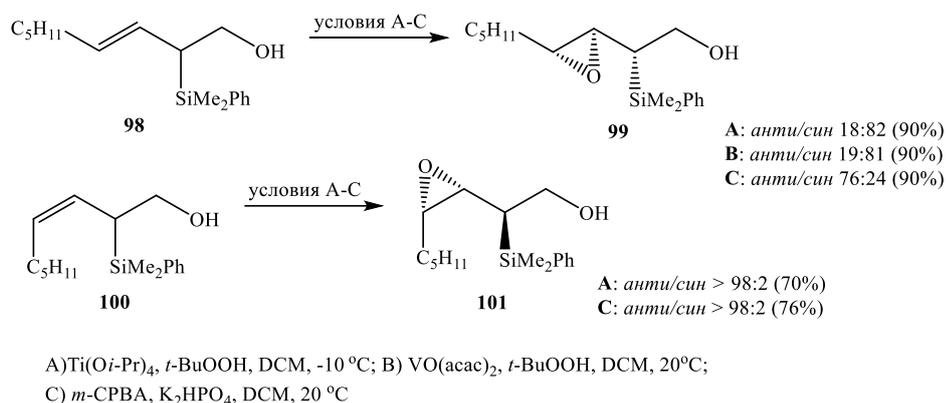


Схема 65

Здесь, как и в случае превращений без участия хиральных координирующих катализаторов, (*Z*)-аллилсиланы проявляли большую селективность по сравнению с (*E*)-аллилсиланами, однако, лучший диастереоконтроль демонстрировали последние. Авторами отмечено, что использование Ti- и V-катализаторов с (*E*)-**98** и (*Z*)-аллилсиланами **100** сопровождается противоположными стереохимическими эффектами и приводит к *син*- и *анти*-эпоксидам **99** и **101**, соответственно. При использовании похожих (*Z*)- и (*E*)-аллилсиланов, не имеющих вицинальных гидроксильных групп продуктами являются *анти*-производные, что говорит об их существенном влиянии на стереоконтроль. Следует добавить, что данные результаты наблюдались только в случае металл-катализируемых реакций (условия А и В), тогда, как в случае окисления *m*-CPBA, образовывался только *анти*-продукт, вне зависимости от пространственного строения исходного олефина.

Стереоселективность реакции при участии *виц*-спиртовой группы объясняется авторами на примере переходных состояний **Ia**, **Ib** и **Ic** (рисунок 1). В каждой модели гидроксильная группа координируется по атому металла (или с атомом водорода, для случая с *m*-CPBA), объемная Si-группа занимает псевдоэкваториальное положение с минимизацией $A_{1,3}$ -взаимодействия. Эпоксидование *Z*-аллилсиланов при катализе металлами протекает преимущественно через конформацию **Ia** из-за стерических взаимодействий в **Ib** между R_Z и лигандами металла (опущены на схеме для удобства). При

использовании *m*-CPBA в качестве окисляющего агента для *Z*-аллилсиланов реализуется состояние **1a**, в котором не наблюдается тех пространственных затруднений, характерных для **1a** (рисунок 1). Для *E*-изомеров характерно преимущественное протекание окисления через **1b** из-за стерических взаимодействий между R_E и комплексом металла с кислородом.

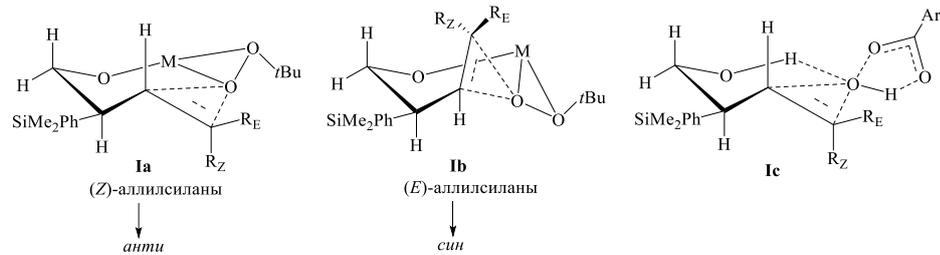


Рисунок 1 – Переходные состояния **1a-c**

Эпоксидирование аллилсиланов **102**, содержащих α -гидроксильную группу, в отличие от β -гидроксиаллилсиланов, протекает через промежуточное **103a,b** с образованием α -силилированных альделей **104** (схема 66). Предложенная схема окисления включает перегруппировку пинаколинового типа (путь **A**) интермедиата **103a**, который, через **103b** (путь **B**), может также переходить в **104**. В общем, исследования показали, что (*E*)-олефины дают только *анти*-продукты, в то время как (*Z*)-изомеры приводят к *син*- α -силилированным спиртам, при этом стереохимия продуктов не зависит от природы окисляющего агента (*t*-BuOOH/Ti(Oi-Pr)₄, *t*-BuOOH/VO(асас)₂, *m*-CPBA или диметилдиоксидан).

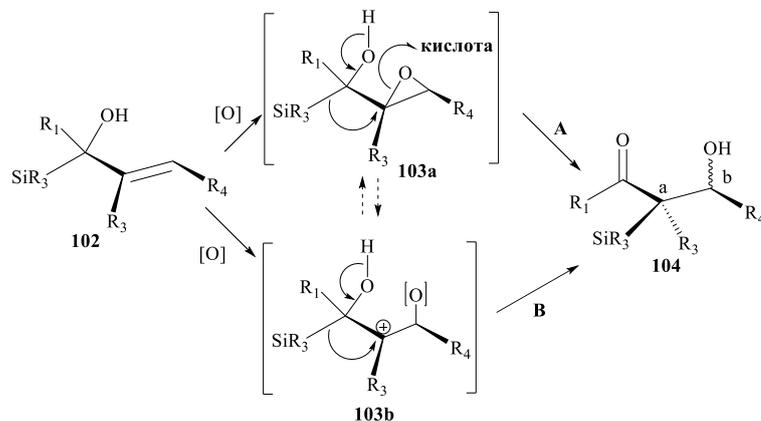


Схема 66

1.2.5 Циклопропанирование аллилсиланов

Этот интересный путь превращений простейших аллилсиланов типа **105** был впервые изучен Туросом и др [194]. В качестве субстратов испытаны различные диазосоединения в присутствии родиевого катализатора (схема 67). В случае диазосоединений **106a,b** авторами наблюдалась низкая диастереоселективность и в качестве продуктов образовывалась смесь *цис*- и *транс*-циклопропанов **107**. Реакция аллилсилана **105** с дизамещенными соединениями **108** показывала отличную диастереоспецифичность, приводя исключительно к *транс*-производным. Стереохимическое течение процесса согласуется с открытой моделью переходного состояния, в которой родий-карбеноиды образуют металл-аллиловую π -связь в антиперипланарной ориентации по отношению к связи C-SiR₃.

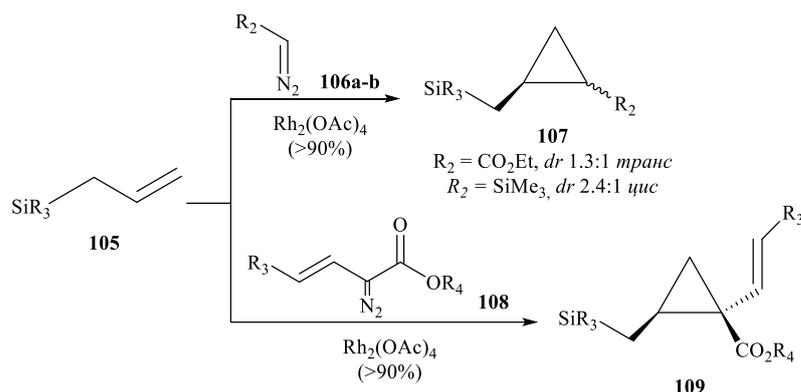


Схема 67

Связь C-Si стабилизирует образующийся в переходном состоянии β -катион, в то время как, по-видимому, сверхсопряжение не оказывает существенного влияния на стереохимию процесса циклопропанирования. В другой работе представлена подобная реакция (*Z/E*)-аллилсиланов **110** с дийодметаном в присутствии триметилалюминия. Показано, что *Z*-изомеры образуют только *анти*-продукты, в то время как *E*-производные дают смесь 50:50 *анти*- и *син*-циклопропанов **111** (схема 68). Избежать рацемизации позволяло использование субстрат-ориентированных реакций [195], в которых, в случае

гомоаллилгидроксисодержащих веществ типа **112a,b**, получающиеся *анти*-продукты указывали на отличный стереохимический контроль процесса (98:2).

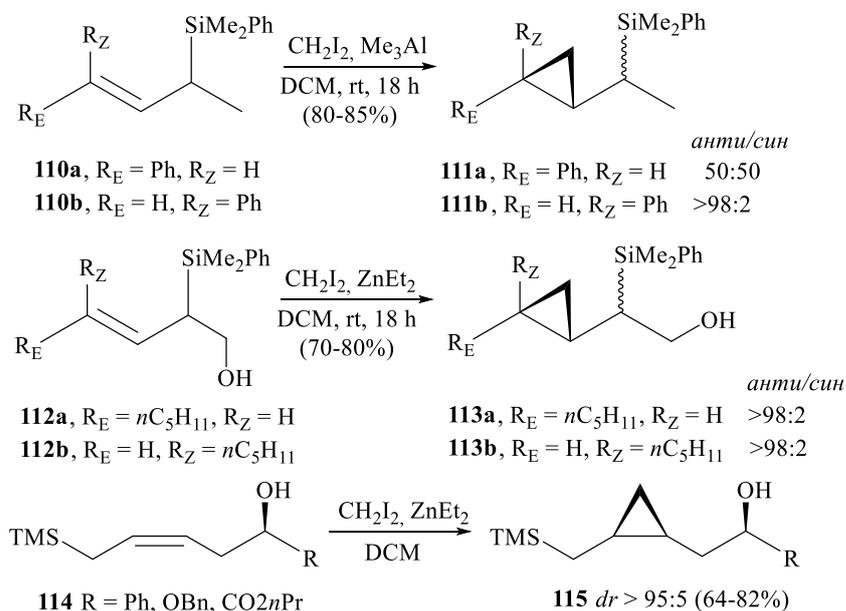


Схема 68

Авторы объясняют влияние гидроксильной группы на ход реакции образованием креслоподобной конформации в переходном состоянии **II**, в котором стерическое затруднение в виде атома йода, связанного с цинком, возможно, предотвращает протекание реакции через состояние, схожее с **Ib**, с образованием *син*-продукта из *E*-аллилсилана (рисунок 2). Мор и др. описывали аналогичный путь взаимодействие гомоаллиловых спиртов **114**, с объяснением стереохимического результата псевдоэкваториальным расположением заместителя **R** в креслоподобном переходном состоянии, похожем на **Ib**.

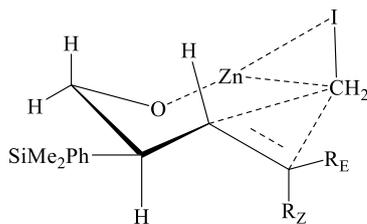


Рисунок 2 - Переходное состояние **II**

Циклические аллилсиланы, такие как циклогексадиенил- или циклопентадиенилсиланы, также успешно вступали в процессы циклопропанирования. Так, обработкой по Фурукаве соединения **116** стереоспецифично приводило к производному **117a**, а при использовании этилдиазоацетата в присутствии каталитических количеств $\text{Cu}^{\text{I}}\text{OTf}$ -основание Шиффа к **117b** (схема 69) [192, 193, 195].

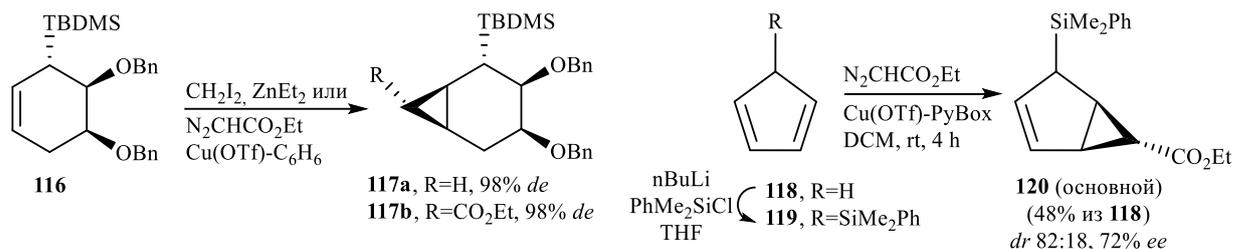


Схема 69

Высокая диастереоселективность процесса была продемонстрирована для аналогов циклопентадиенилсилана **119** [195], а лучший результат достигнут при использовании асимметричных PyBox лигандов [192].

В работах [193, 195] описаны интересные примеры возможного применения полученных циклопропанов. Например, при использовании солей ртути, циклопропановый спирт **122**, полученный из аллилсилана **121**, можно стереоспецифично, 5-эндо циклизацией, трансформировать в тризамещенный тетрагидрофуран **123** (схема 70) [195].

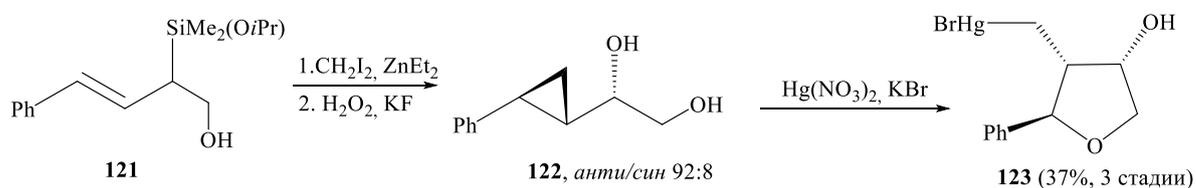


Схема 70

1.3 Заключение по литературному обзору

Представленные в литературном обзоре данные демонстрируют лишь небольшую часть всего разнообразия химических свойств аллилсиланов. В то же время, они, однозначно, свидетельствуют о том, что потенциал этих соединений очень высок. Однако, наряду с этим, очевидно и то, что реакционная способность индивидуальной аллилсилановой группировки, а также результаты ее превращения во многом определяется структурой всего соединения, в котором она расположена. Это говорит в пользу того, что синтез новых представителей этого класса, особенно оптически активных, является перспективным направлением, особенно в области полного синтеза природных биологически активных молекул. При этом отсутствие строгих, «канонических», закономерностей их поведения в тех или иных процессах, указывают на необходимость индивидуального подхода в каждом конкретном случае, и требует всестороннего изучения их химических свойств.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многие природные соединения, их аналоги и не природного происхождения биоактивные молекулы, имеющие широкий спектр фармакологической активности, содержат в своей основе циклопентановый фрагмент и они объединены под общим названием циклопентаноиды. Структуры некоторых из них, в частности, простациклина, метиленомицина А, 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J₂, кикапроста и энтекавира приведены на рисунке 3.

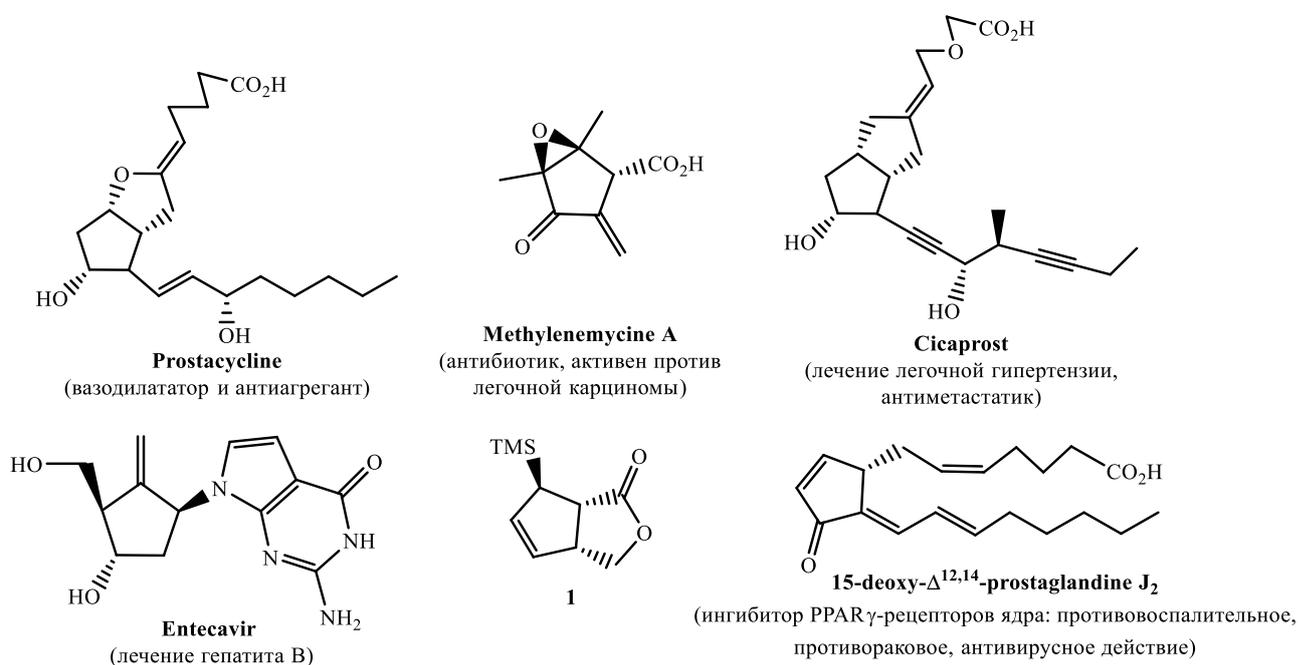


Рисунок 3 – Биологически активные циклопентаноиды и базисный блок **1**

В полном синтезе биоактивных циклопентаноидов важной задачей является получение корректной стереохимии хиральных циклопентановых синтонов, удобных для дальнейшей функционализации в направлении к целевым структурам. В диссертации представлены синтезы ряда перспективных хиральных блоков для циклопентаноидов из бициклического лактона **1**, а также пути выхода на его основе к метиловому эфиру 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J₂ (15d-PGJ₂).

2.1 Получение базисного (3*aR*,6*R*,6*aS*)-6-(триметилсилил)-3,3*a*,6,6*a*-тетрагидро-1*H*-циклопента(с)фуран-1-она **1** и его энантиомера

Синтез **1** и его энантиомера *ent-1* выполнен по ранее разработанной¹ оригинальной схеме на основе легкодоступного рацемического бицикла **2** с использованием в качестве индуктора хиральности (+)- α -метилбензиламина (схема 71). Диастереомеры **4a,b** легко разделяются колоночной хроматографией на силикагеле, а стадии борогидридного восстановления и кислотного гидролиза приводят к индивидуальным лактонам **1** и *ent-1*.

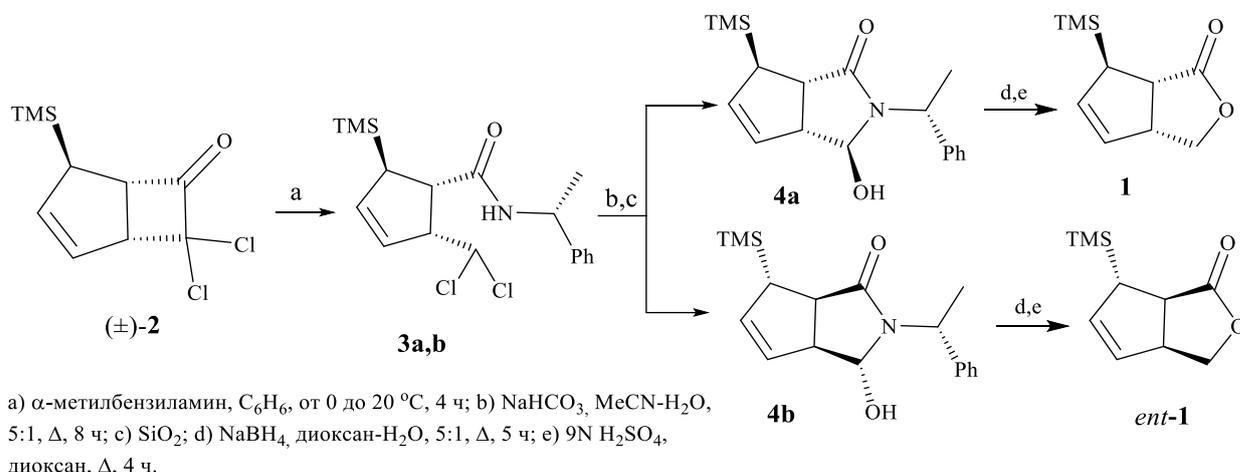


Схема 71

2.2 Изучение синтетического потенциала (3*aR*,6*R*,6*aS*)-6-(триметилсилил)-3,3*a*,6,6*a*-тетрагидро-1*H*-циклопента(с)фуран-1-она

Аллилсиланы находят многоплановое приложение в органическом синтезе. В обзорных статьях [1-4] можно обнаружить многочисленные примеры меж- и внутримолекулярных реакций аллилсиланов с разнотипными электрофилами, нуклеофилами и *in situ* генерируемыми радикалами, протекающие при содействии катализаторов или без них. Уникальность превращений с участием аллилсиланов связаны со способностью SiR_3 -группы стабилизировать промежуточные

¹ Gimazetdinov A. et al. // Tetrahedron. - 2012. - V. 68. - N. 29. – P. 5754.

карбанионы в α -положении, а карбокатионы и радикалы в β -положении (β -эффект). Кроме того, группа синтетически перспективных превращений органосиланов включает внутримолекулярную аниотропную миграцию силильной группы от углерода к кислороду. Миграция, известная как перегруппировка Брука, протекает через пентакоординированное промежуточное состояние и, если нет пространственных ограничений, то возможны миграции силана в положения 2-5 и далее [196, 197]. Одно из важных приложений этой трансформации, а также ее ретро-варианта, в направленном синтезе – это разработка и использование в качестве ключевых связь-образующих тандемных переходов, суть которых заключается в *in situ* вовлечении карбанионного центра, возникающего после миграции силильного заместителя, в последующие реакции [198].

Реакции базисного блока **1**, представленные далее, направлены на разработку новых превращений и получение синтонов для биоактивных циклопентаноидов, с итоговой реализацией схемы полного синтеза природного 15d- $\Delta^{12,14}$ -PGJ₂.

2.2.1 Функционализация лактонной части и подготовка циклопентенового остова к поэтапному введению боковых цепей

Начиная работу по изучению химических свойств базисного соединения, необходимо было ограничить круг рассматриваемых превращений, с целью выбора наиболее подходящих для реализации конечной цели. В первом приближении, структуры большинства простагландинов представляют собой циклопентеновый остов, имеющий две вицинальные боковые цепи со взаимным *транс*-расположением. Наиболее удобным местом для введения последних является γ -лактонный цикл исходного бицикла **1**. Приоритетным направлением функционализации рассматривалось получение региоизомерных альдегидов типа **A** и **B** (схема 72), или их синтетических эквивалентов, обеспечивающих возможность дифференцированной работы по этим участкам исходной структуры.

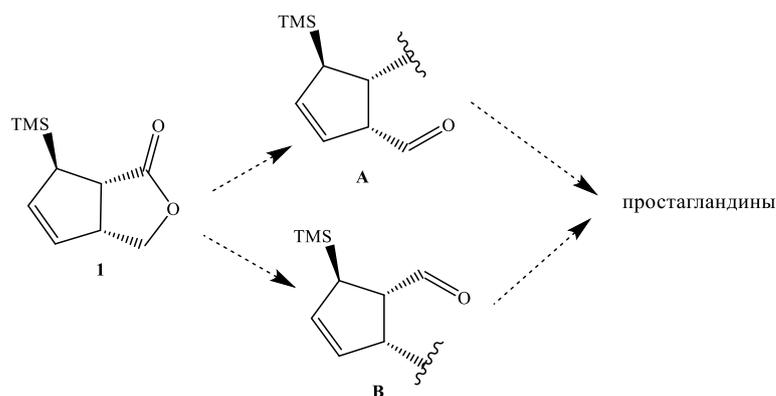


Схема 72

Одним из вариантов решения поставленной задачи была восстановительная трансформация лактонного цикла, с образованием диола, и последующее получение региоизомерных моноэфиров. Разделение последних представлялось возможным с использованием объемных защитных групп, способных привести к существенным различиям в физико-химических характеристиках получаемых изомеров. Так, лактон **1** восстановили LiAlH_4 в тетрагидрофуране до диола **5** и в условиях моносилилирования с TBSCl получили смесь монозащищенных производных **6** и **7** в соотношении 1:1 с общим выходом 95% (схема 73). Полученные региоизомеры имели достаточное значение ΔR_f для успешного разделения простой колоночной хроматографией на силикагеле.

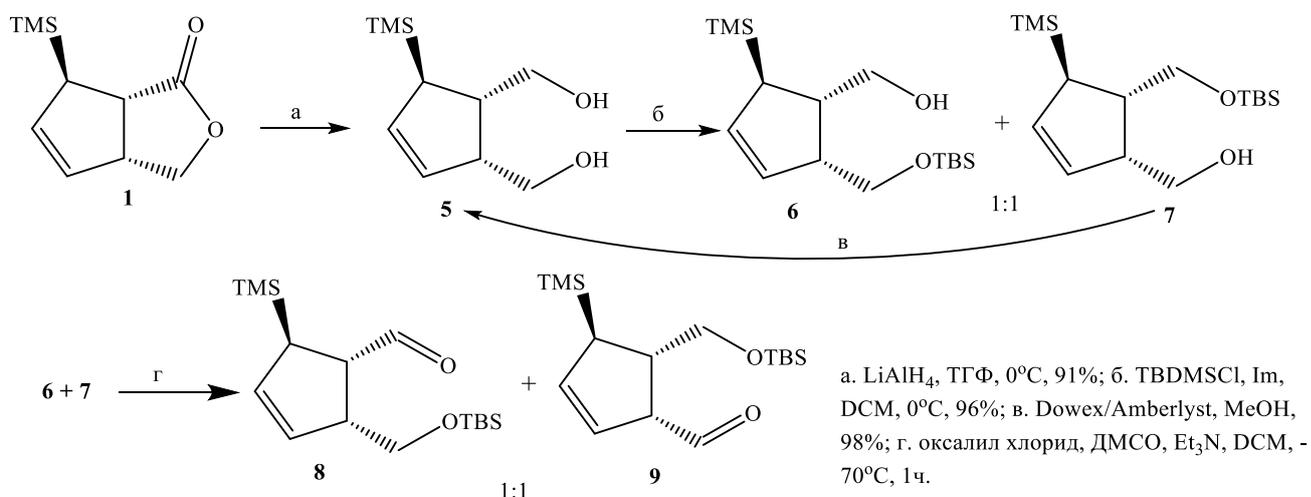


Схема 73

Стоит отметить то, что эти соединения проявляли стабильность как индивидуально, так и в виде растворов с апротонными растворителями (ацетон, хлористый метилен). В случае приготовления смесей с хлороформом наблюдался взаимопереход **6**↔**7**, с итоговым образованием эквимольных смесей в течение нескольких суток. Спирт **7**, гидролизом на ионообменных смолах Dowex® (50WX4 200-400 (H)) и Amberlyst® (15 hydrogen form), может быть рекуперирован в диол **5**. Дальнейшее окисление по Сверну смеси **6+7** протекало гладко с образованием соответствующих региоизомерных альдегидов **8+9** (схема 73). Полученные соединения имели достаточные различия в R_f по ТСХ для хроматографического разделения. Однако, в типовых условиях очистки на силикагеле, происходил гидролиз *трет*-бутилдиметилсилильной защитной группы с образованием соответствующих лактолов **10+11** в виде неразделимой смеси [199]. При этом альдегид **9** трансформировался нацело, а его региоизомер образовывал лактол лишь частично (схема 74). Кроме этого, структуры полученных соединений подтверждены методом встречного синтеза, а именно, как восстановление исходного лактона **1** действием DIBAH, так и гидролиз производного **8** на ионообменных смолах Dowex® (50WX4 200-400 (H)), приводили к одному и тому же продукту **11**. Исходя из вышесказанного, стадия хроматографической очистки блоков **8+9** была исключена, их смесь разделялась до реакции окисления, на стадии образования спиртов и дальнейшие превращения осуществляли с сырыми индивидуальными альдегидами.

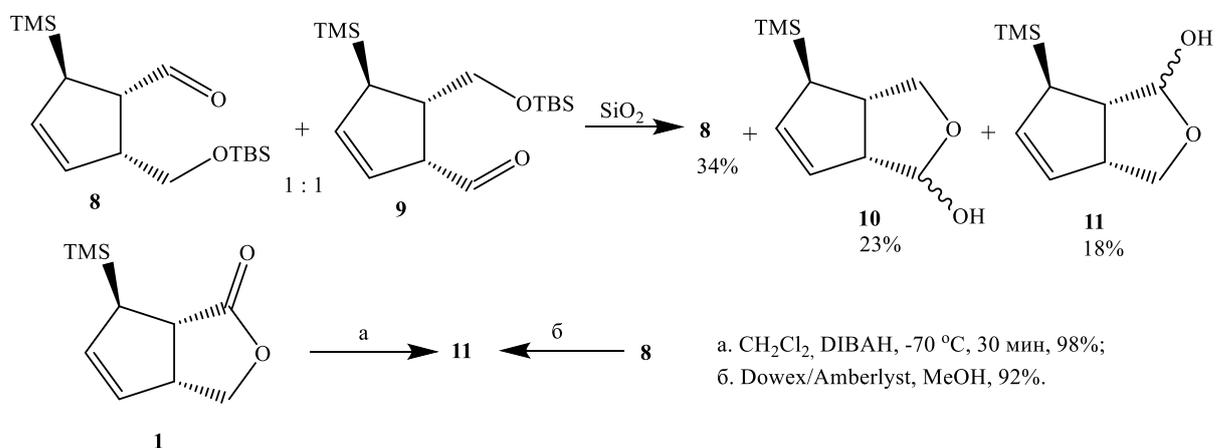


Схема 74

Проявляемая, в определенных условиях, нестабильность силильной защитной группы послужила поводом для поиска других вариантов функционализации образующихся при восстановлении гидроксиметильных групп. Неожиданные результаты получены при попытке монomezилирования энантиомерного диола *ent-5*, полученного из *ent-1*. При проведении этой реакции в стандартных условиях при 0 °C происходила внутримолекулярная циклизация диола с образованием тетрагидрофуранового производного *ent-12* (схема 75) [200].

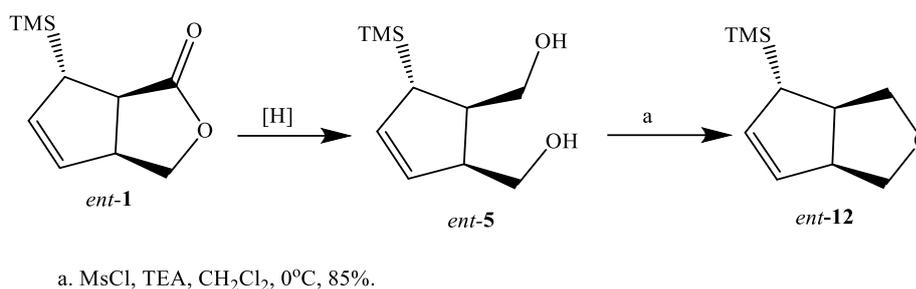
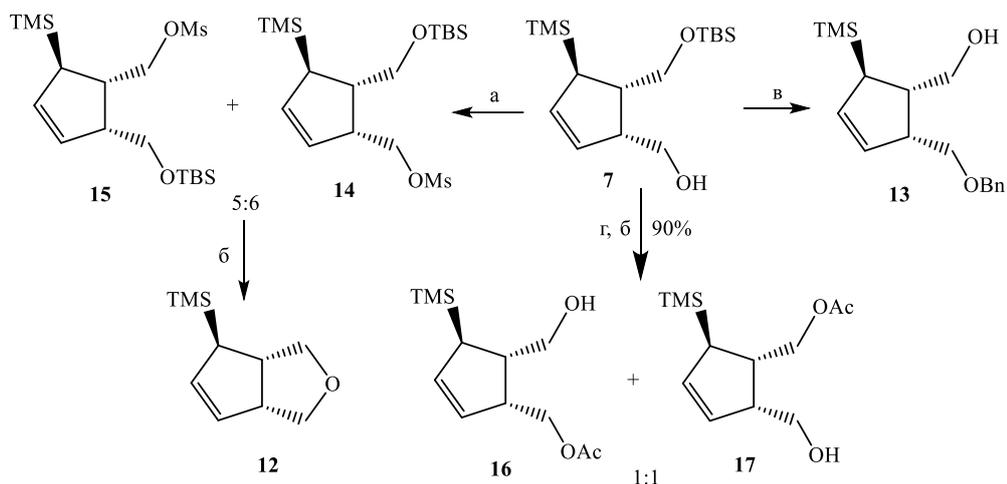


Схема 75

В качестве альтернативного варианта было решено ввести в региоизомер **7** более устойчивую защитную группу и деблокировать TBS-эфир для последующей работы по введению верхней цепи. Для этого была предпринята попытка введения бензильной группы в **7**. Однако, бензилирование протекало с невысокой конверсией при кипячении с избытком VnCl и сопровождалось одновременным десилилированием в спиртовой части с образованием блока **13**. Типовые условия введения тозильной защитной группы не увенчались успехом, а мезилирование **7** сопровождалось одновременной миграцией TBS-группы с образованием смеси региоизомерных **14** и **15** в соотношении 6:5, соответственно. Реакция смеси с TBAF приводила к энантиомеру ранее описанного тетрагидрофурановому производного **12**. Аналогичный результат миграции был получен и при ацилировании, приводящем, в итоге, к неразделимой смеси региоизомерных ацетатов **16+17** (схема 76).



а. MsCl, Et₃N, CH₂Cl₂ 0 °С, 95%, б. TBAF, ТГФ, 90%,
 в. BnCl, NaH, ТГФ, 40%; г. Ac₂O, Py, rt.

Схема 76

Полученные результаты, касающиеся вариаций с защитными группами, указывали на нецелесообразность проведения дальнейших исследований в данном направлении. Таким образом, вариант с получением силильных моноэфиров был выбран в качестве базового для дальнейшего развития синтетического подхода.

2.2.2 Промотируемое DBU окисление кислородом воздуха циклопентанового аллилсилана с γ -формильной группой

В рамках расширения синтетического потенциала описанного выше метода с получением моносилилированных производных, была предпринята попытка его универсификации. Ввиду того, что структуры ряда других аналогов 15d-PGJ₂ (и других типов простагландинов) имеют не двойную связь при цикле по месту нижней боковой цепи, а насыщенный углеродный атом и *транс*-конфигурацию, то нами рассматривалась возможность эпимеризации этого участка. Для этого мы выбрали соединение **9**, которое, благодаря близости альдегидной группы к двойной связи цикла, могло быть трансформировано путем катализируемой кето-енольной таутомерии из *цис*- в более выгодную *транс*-конфигурацию в **18** (схема 77).

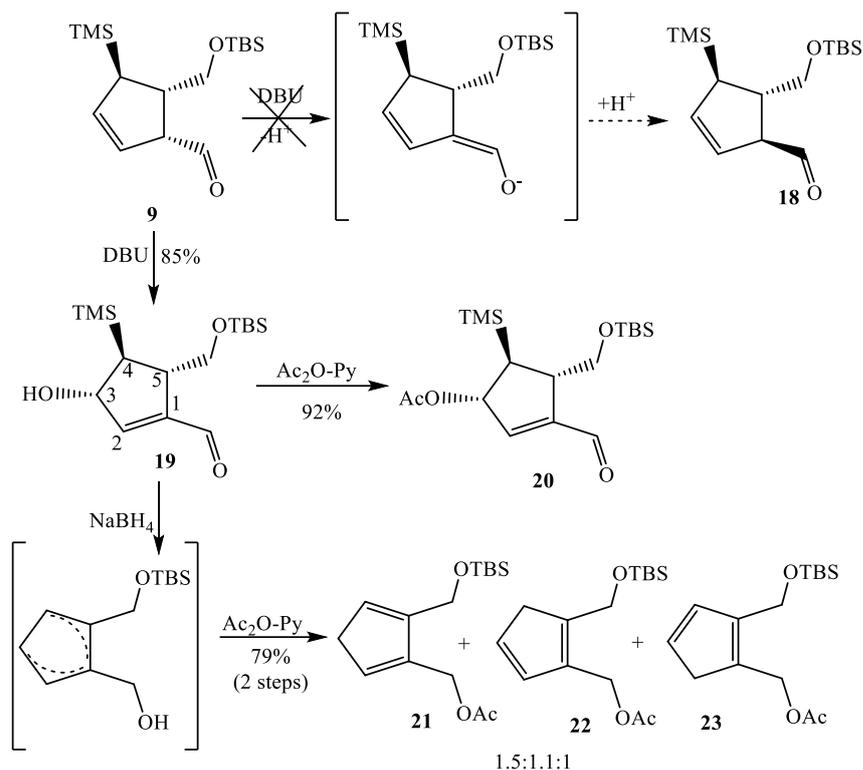


Схема 77

В ходе изучения реакции изомеризации сырого циклопентенового альдегида **9** действием DBU в кипящем толуоле, мы наблюдали нетривиальный вариант регио- и стереоселективного оксигенирования в его аллилсилановом фрагменте с образованием гидроксиенала **19** [201] (схема 77).

Структура данного соединения была подтверждена данными спектров ЯМР и ИК. О взаимном *транс*-расположении гидроксильной и триметилсилильной групп свидетельствует наличие NOE-взаимодействий между протонами H³ и H⁵ с метильными протонами силановой группы и отсутствие такового с протоном H⁴ согласно спектрам NMR 2D. Однако, в масс-спектрах полученных при химической ионизации отсутствовали пики, соответствующие молекулярному иону, но в области положительных ионов имелся пик с молекулярной массой 311⁺, который мог быть образован в результате отщепления гидроксильной группы после ионизации. Несмотря на высокий выход данного соединения, оно оказалось лабильным при хранении, как в индивидуальном виде, так и в виде растворов (хлороформ, хлористый метилен, ацетон). Поэтому для более точного подтверждения наличия в структуре гидроксильной группы, а также для

повышения стабильности оно было обработано ацилирующей смесью до соединения **20**. Стабильность полученного соединения была несколько выше, однако, в масс-спектре все также детектировался пик с молекулярной массой 311⁺. Другим возможным вариантом стабилизации являлось борогидридное восстановление альдегида **19**, однако, в результате происходило быстрое образование нестабильного при хранении и в условиях колоночной хроматографии соединения (контроль методом ТСХ). Ацилирование этого продукта без выделения приводила к смеси ацетатов **21+22+23** (1.5:1.1:1). В отнесении **21–23** является характеристичным наличие в их структурах кольцевого метиленового звена, что отчетливо проявляется в виде соответствующих сигналов СН₂-групп в спектрах ЯМР ¹³С (dept135).

Полученные результаты указывали на протекание автоокисления кислородом, реакции достаточно известной в органическом синтезе, особенно, для ненасыщенных соединений, в том числе и для β,γ -ненасыщенных альдегидов. Итоговым результатом данного процесса является сдвиг кратной связи и образование в разных случаях перекисей, спиртов или карбонильных соединений [202, 203]. Выделяют два возможных механизма данных превращений: «оксиген-еновый» [204] и «енолятный» [205]. Первого придерживаются во всех случаях самопроизвольного окисления на воздухе, и он заключается в атаке синглетным кислородом по кратной связи. При этом в случае α,β -непредельных соединений образуются соответствующие γ -гидропероксопроизводные [206]. Что касается окисления простых двойных связей, то здесь направление атаки и вид конечного продукта сильно зависит от характера замещенности и стереохимии самой связи [207, 208]. Так, например у *E*-аллилсилана происходит сдвиг двойной связи к силановой группе, а в случае *Z*-производного от нее [209]. «Енолятное» окисление характерно для карбонильных соединений и протекает в присутствии оснований, при этом атаке кислорода подвергается β -положение двойной связи енолизированной формы [209-211]. Если рассматривать β,γ -непредельные карбонильные соединения, то известные случаи касаются «оксиген-енового» окисления, при этом региоселективность процесса сильно зависит от типа

соединений. Так в случае эфиров преимущественно окисляется β -положение карбонильной группы [204], а альдегидов и кетонов γ -положение [212, 213].

Что касается получения соединения **19**, то принципиально оно согласуется с механизмом «кислород-енового» окисления как β,γ -непредельных карбонильных соединений, так и *Z*-аллилисиланов. Однако, длительное выдерживание соединения **9** в кипящем толуоле при обеспечении доступа воздуха не приводило к видимым изменениям согласно ТСХ реакционной массы. Таким образом, очевидно, что DBU в этом процессе выступает в качестве основания, инициируя вариант «карбанион-енолятного» окисления. При этом вначале происходит енолизация альдегидной функции **9** с генерированием диенолята **A** и далее через интермедиат **B**, окисляется до **C** O_2 с переносом электрона и образованием пероксид-аниона **D**, стабилизирующегося протонированной формой DBU до **19** (схема 78).

Движущей силой окисления **9** также является и стабилизация α -карбаниона **B** близлежащей силильной группой (α -эффект) [214]. Кроме того пространственное расположение этой группы оказывает непосредственное влияние на стереоселективность данного превращения. Кроме DBU испытаны и другие основания. Так, при использовании сильных оснований (KOH, NaOH или MeONa) в среде ацетонитрил-метанол происходило достаточно быстрое расходование исходного соединения (согласно ТСХ).

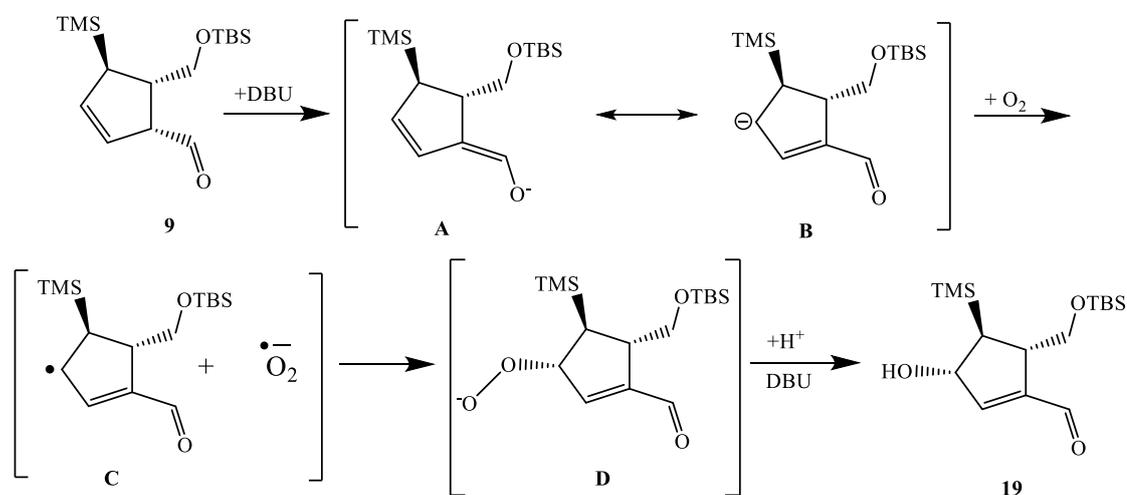


Схема 78

Что касается продукта **19**, то его появление в реакционной массе проявлялось очень быстро, однако, видимым накоплением не сопровождалось. Напротив, его содержание уменьшалось и после исчезновения исходного практически не детектировалось. Основной причиной роста содержания продукта, видимо, является начальное содержание кислорода в растворе, а расходование его, вероятно, происходит в ходе катализируемой основанием фрагментации по Петерсену, особенно характерной для *транс-виц*-гидроксисиланов [215, 1, 2]. Отсутствие подобного для случая с DBU мы связываем, прежде всего, с его малой нуклеофильностью. Использование в качестве основания триэтиламина, оказалось малоэффективно и в толуоле, и в среде ацетонитрил-метанол. Кипячение, вследствие летучести основания, было заменено на циклический нагрев-охлаждение под обратным холодильником, но, даже при использовании большого избытка, накопление продукта происходило очень медленно.

Таким образом, вместо ожидаемого процесса эимеризации, осуществлялся стерео- и региоселективный вариант «карбанион-енолятного» окисления карбонильного соединения **9**, протекающий при катализе ненуклеофильным основанием, сопровождающийся сдвигом двойной связи в сопряжение и приводящий к γ -гидроксипроизводному.

2.2.3 Индуцируемое фторид-анионом циклопропанирование метилового эфира (2*E*)-3-((1*S*,2*R*,5*R*)-2-(*трет*-бутилдиметилсилилоксиметил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)проп-2-еновой кислоты

Определившись с выбором способа функционализации лактонной части, закономерным продолжением явилось исследование аспектов построения боковых цепей в ключевых альдегидах **8** и **9**. Первым модельным вариантом послужили реакции олефинирования с метиловым эфиром 2-диметоксифосфорилуксусной кислоты, в ходе которых происходило образование эфиров **24** и **25** в виде 1:9-смесей *Z/E*-изомеров с общими выходами 75-80% (схема 79). В качестве возможного синтетического применения полученных блоков рассматривался

вариант последующего синтеза бициклов **26** и **27** по внутримолекулярной реакции Бейлиса-Хиллмана соответствующих альдегидов, образующихся после десилилирования и окисления спиртовых групп. Соединения **26** и **27**, в свою очередь, представляют собой перспективные интермедиаты для развития подходов к карбациклину и его аналогам.

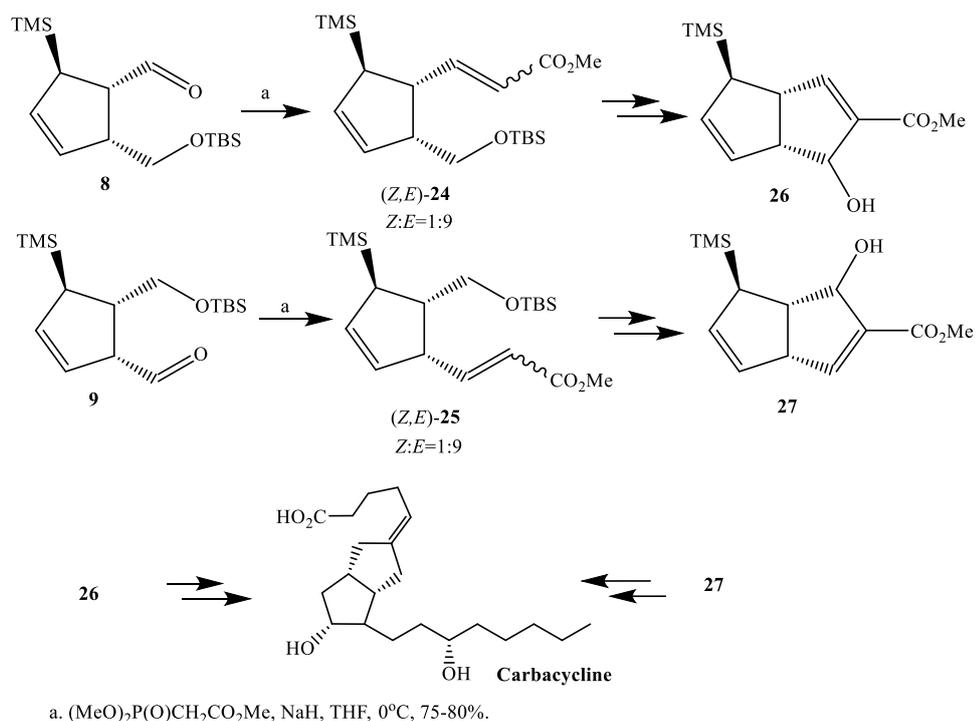


Схема 79

Однако, при попытке деблокировать TBS-защитную группу эфира **24** действием $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ в THF, вместо ожидаемого спирта, был выделен бицикл **28** с выходом 81% [216]. Введение в данную реакцию индивидуальных Z -**24** и E -**24** приводили к одному и тому результату. В отличие от **24**, реакция региоизомерного аллилсилана **25**, полученного аналогично **24**, с TBAF протекала с образованием неразделимой смеси продуктов и осмолением реакционной массы (схема 80).

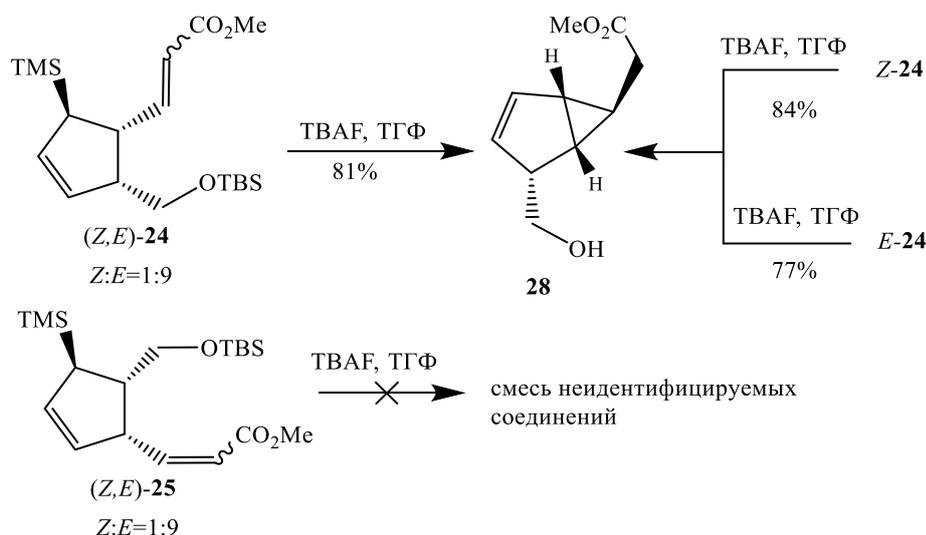


Схема 80

Генерирование из аллилсиланов аллиловых анионов и их реакции с альдегидами были впервые описаны Сакураи [217, 218]. Впоследствии получил развитие внутримолекулярный вариант данной реакции, открывший выход к моно- и полициклам [219, 78]. Обычно эти реакции протекают при нагревании, однако, известны примеры активации (бис-аллилсиланы [220], «пуш-пульный» вариант [109, 10], когда реакции идут и при комнатной температуре. В нашем случае, в переходе **24**→**28** наличие в исходной структуре акрилатного фрагмента в пространственно благоприятном для циклизации расположении способствует ее протеканию по «пуш-пульному» механизму (а) (схема 81). Подобный комплекс невозможен при использовании **25**. Кроме того, образование исключительно соединения **28** из **24** указывает на согласованный механизм превращения, протекающий через промежуточное образование переходной структуры **A**. Альтернативным может быть вариант ступенчатого превращения через интермедиат **B** (b). Образующийся в этом случае делокализованный карбанион **C** может насыщаться различными путями, например водой (из коммерческого раствора ТВАФ) или в ходе атаки алкена. В результате, должна получаться смесь продуктов, как в случае с соединением **25**, для которого «пуш-пульный» вариант невозможен.

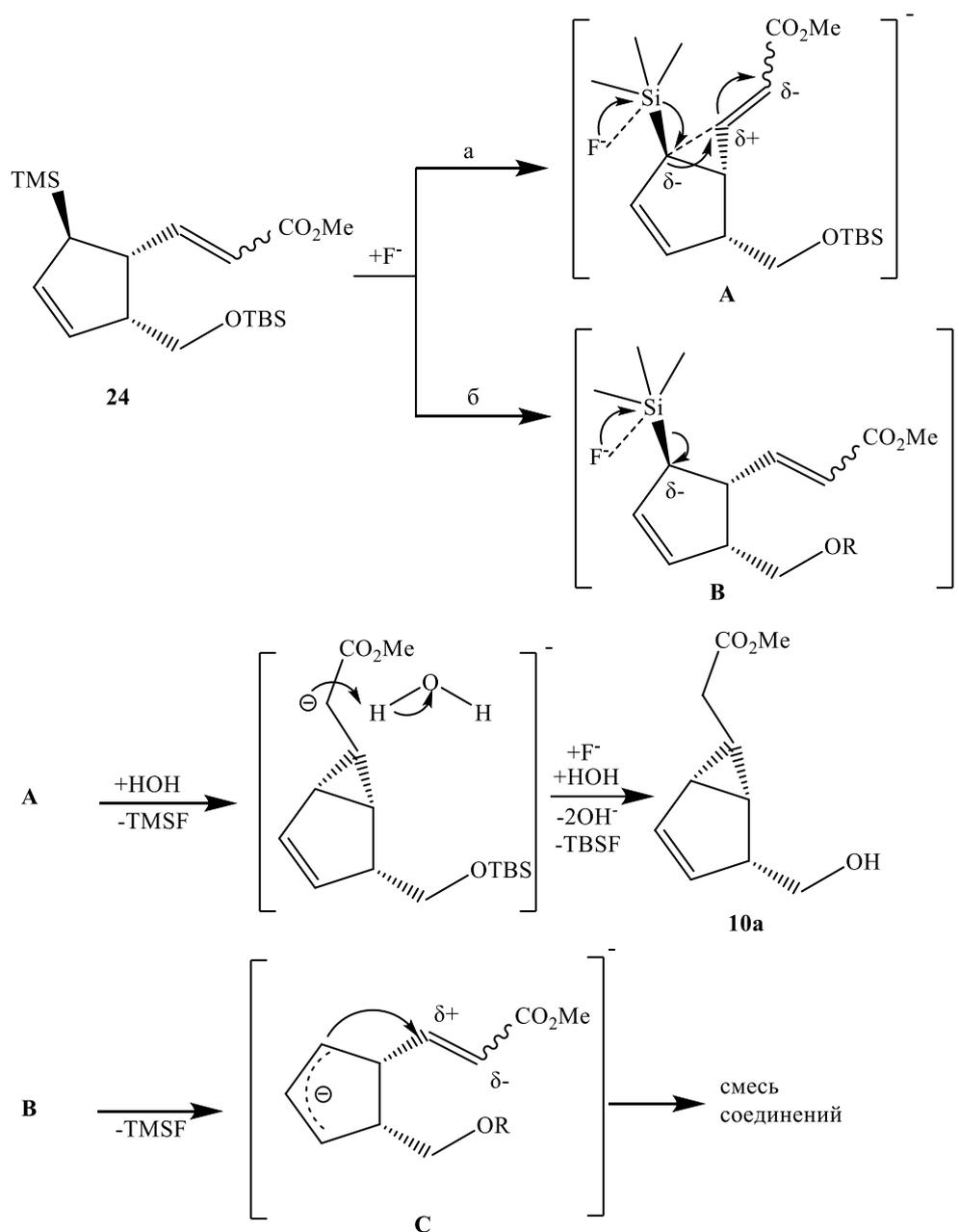


Схема 81

Для определения степени влияния структуры на прочность связи C-Si была проведена серия аналогичных экспериментов. Реакция лактона **1** с $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ в THF гладко протекала при комнатной температуре с образованием 1:1-смеси региоизомерных лактонов **29** [221] и **30** [222] (схема 82). В тех же условиях, спирты **6** и **7** приводили к диолу **5**, который далее не претерпевал никаких превращений. Спирт **31**, который получался в ходе гидролиза **24** с ионообменными смолами Dowex[®] (50WX4 200-400 (H)) в метаноле, быстро трансформировался аддукт окса-

Михаэля **32** а, затем, если не останавливать процесс, в смесь соединений **33** и **34**. Таким образом, очевидно, что присутствие электронодефицитного ненасыщенного γ -углеродного атома ослабляет связь C-Si. В то же время, карбоциклизация незащищенного спирта **31** менее предпочтительна, чем окса-циклизация по Михаэлю.

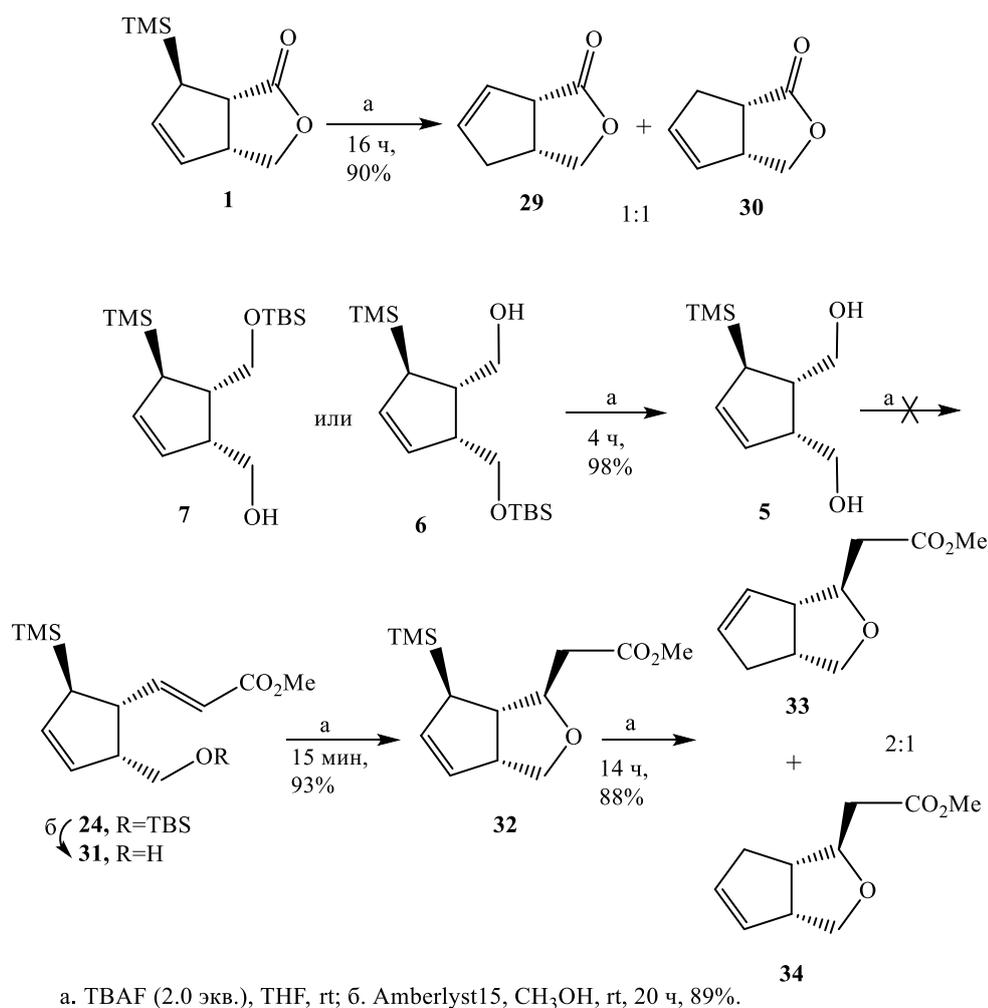
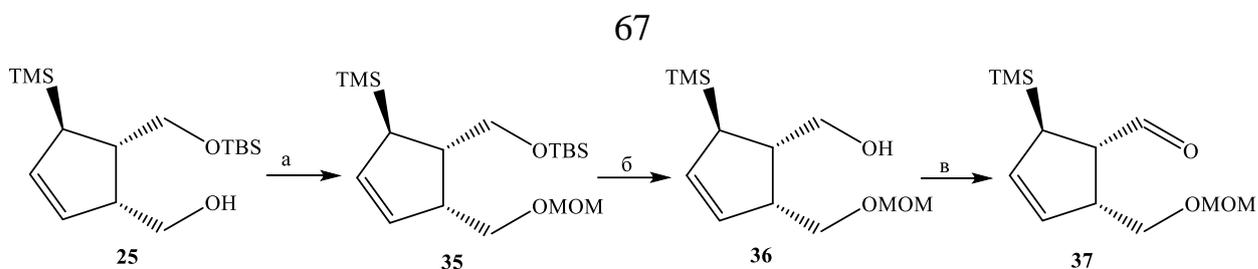


Схема 82

Дальнейшие усилия были направлены на подтверждение предлагаемого механизма [216]. Для этого был синтезирован ряд аллилсиланов с подходящими фрагментами для карбоциклизации. Так, спирт **25** трансформировали в альдегид **37** посредством синтеза MOM-производного **35**, гидролизом TBS-защитной группы и окислением по Сверну соединения **36** (схема 83).

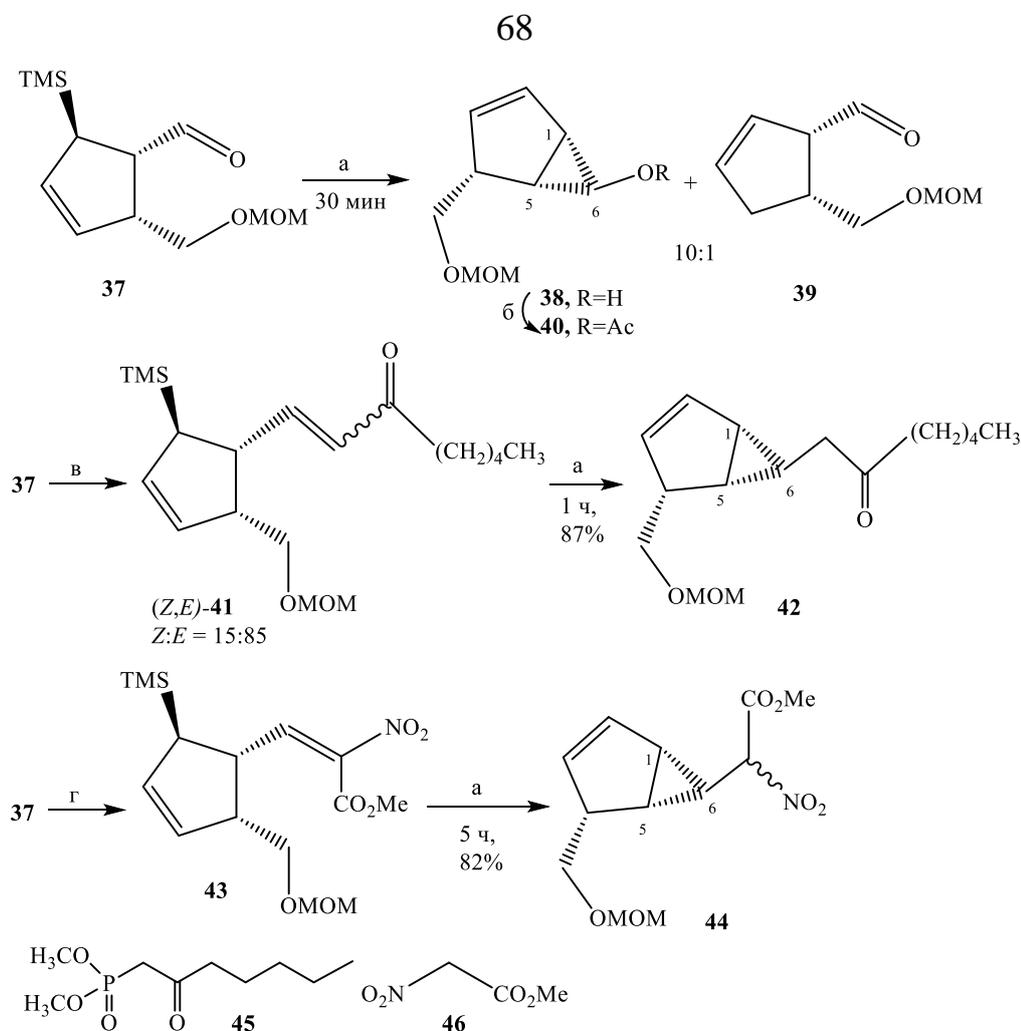


а. MOMCl, DIPEA, DCM, rt, 3 ч, 96%; б. *n*-Bu₄NF (2.0 экв.), THF, rt, 6 ч, 95%; в. C₂O₂Cl₂ (2 экв.), DMSO (2.5 экв.), Et₃N (5 экв.), DCM, -70 °С, 1 ч, 90%.

Схема 83

Олефинирование **37** по Вадсворту-Эммонсу приводило к смеси *Z,E*-енонов **41** (*Z:E* = 15:85), а конденсацией **37** с метиловым эфиром нитроуксусной кислоты получено нитросоединение **43**. Эти соединения испытаны в условиях реакции внутримолекулярного циклопропанирования. Альдегид **37** трансформировался в 10:1 смесь продуктов циклопропанирования **38** и протодесилилирования **39**. Из-за нестабильности циклопропанола **38** в условиях колоночной хроматографии, полученные соединения были обработаны ацилирующей смесью Ac₂O/Py (1:3) с образованием **39** и **40**. Возможно, наличие γ -альдегидной группы способствует превращению **37**→**39** в соответствии с вариантом (b), через образование аллильного аниона С (схема 81). Енон **41**, в свою очередь, трансформировался в производное циклопропана **42**. Таким же образом получена диастереомерная смесь **44** из нитропроизводного **43** (схема 84). Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что внутримолекулярное циклопропанирование под действием фторид-аниона протекает стереоселективно, с образованием исключительно одного изомера с *транс*-ориентацией протона при С-6 относительно протонов при С-5 и С-1, что подтверждается отсутствием NOE-взаимодействий (H-6 с H-5 и H-1) в 2D-спектрах ЯМР.

Несмотря на неожиданный результат в ходе выполнения этой части работы описан новый вариант построения функционализированных бицикло(3.1.0)гекс-2-енов. Ключевым моментом является стерео- и региоселективное внутримолекулярное циклопропанирование аллилсилана электронно-дефицитным ненасыщенным γ -углеродным атомом под действием фторид-аниона.



а. *n*-Bu₄NF (2.0 экв.), THF, rt; б. Ac₂O-Py (1:3), rt, 3 ч, 86% (на 2 стадии); в. NaH (3.0 экв.), 45 (3.5 экв.), THF, 6 ч, 93%; г. β-аланин (5.0 экв.), 46 (3.0 экв.), CH₃OH, 5 °С, 1 день, 85%.

Схема 84

2.2.4 Реакции эпексидирования алилового фрагмента циклопентеновых силанов

Что касается функционализации лактонной части, то успешное олефинирование соединений **8** и **9**, в общем, определило выбор подхода через моносилированные диолы. Однако для реализации полного синтеза 15d-PGJ₂ необходимо было также обеспечить возможность перехода в исходном лактоне аллилсиланового фрагмента в еноновый. Для этой цели вполне подходила, описанная ранее последовательность реакций эпексидирования и фрагментации лактона **1**. Так, образующийся под действием *m*-CPBA промежуточный

малоустойчивый эпоксид **47** в ходе последующей кислотной обработки стерео- и региоспецифично приводит к аллиловому спирту **48** (схема 85) [223].

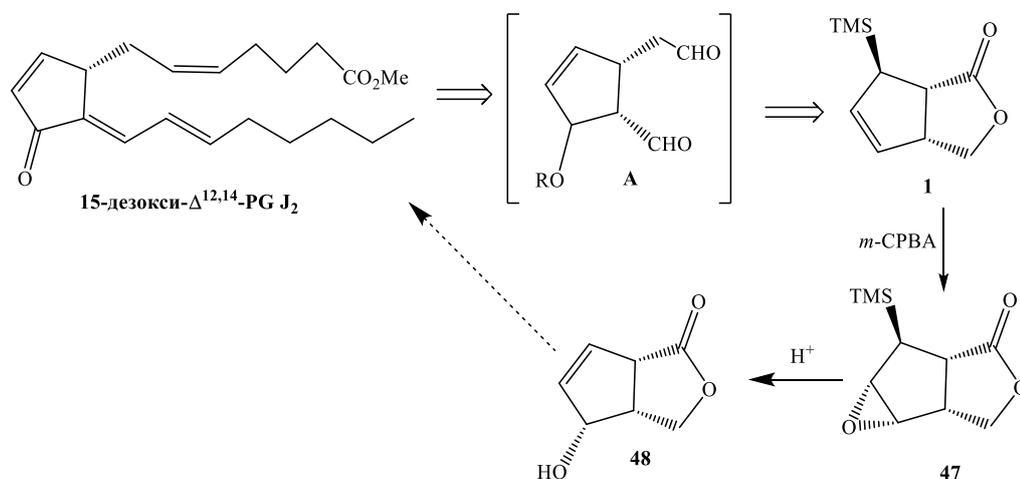
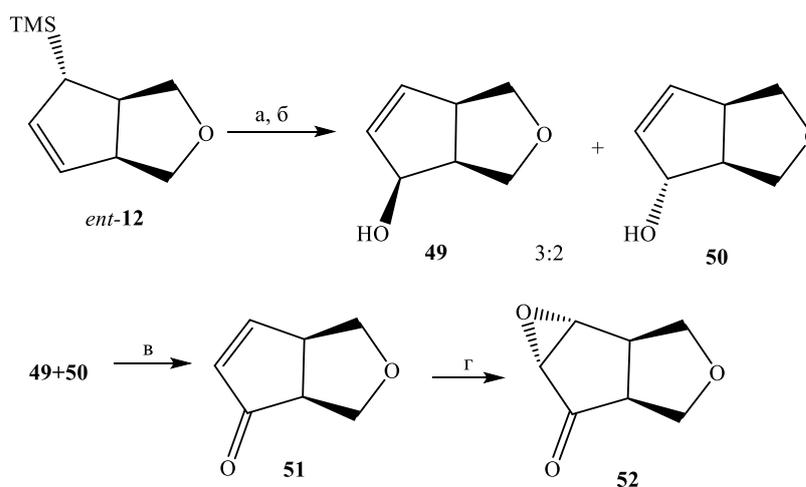


Схема 85

В качестве альтернативного эпоксилирующего агента мы также изучили *in situ* генерируемый диметилдиоксидан (DMDO). В качестве модельного соединения выбрано, упомянутое ранее, тетрагидрофурановое производное *ent*-**12**. Это превращение в типовых условиях с умеренной стереоселективностью приводило к смеси аллиловых спиртов **49** и **50** с соотношением *эндо*- и *экзо*-изомеров, равным 3:2 (схема 86).

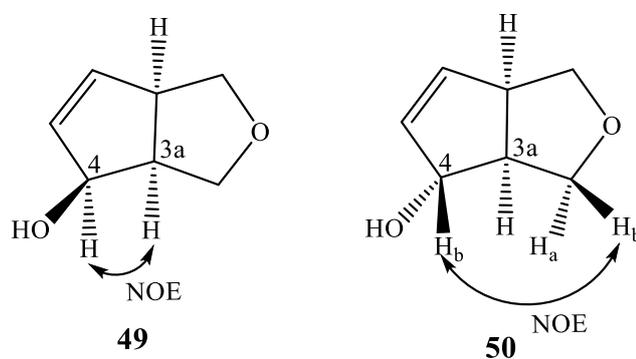


а. Оконе, ацетон, вода, NaHCO₃, 0°C; б. SiO₂, 70% на две стадии; в. Dess-Martin, 70%; г. TBHP, DBU, CH₂Cl₂, 63%.

Схема 86

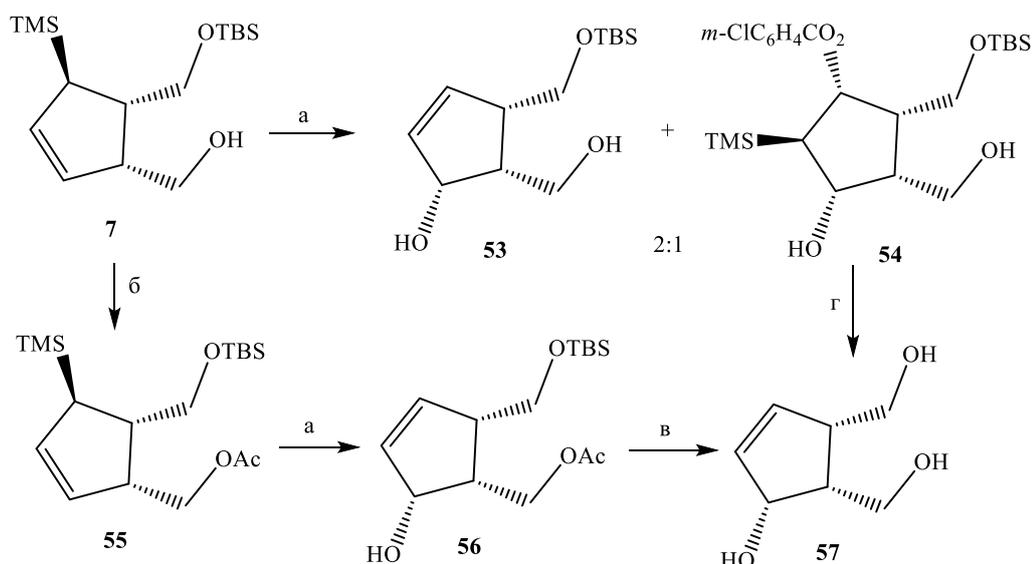
Далее окисление этих индивидуальных аллиловых спиртов, так и их смеси реагентом Десс-Мартина привело с хорошим выходом к енону **51**. Эпоксидированием последнего *трет*-бутилгидропероксидом при катализе DBU получили эпоксипроизводное **52**, представляющее самостоятельный синтетический интерес как базис для разработки подходов к широкому ряду природных соединений: полиэфирного антибиотика иономицина [224, 225], ионофоров Лазалосида [226] и Нонактина [227], поликетидов ацетогенинового ряда [228] и др. [229].

Что касается стереохимии эпоксидирования соединения *ent*-**12** действием DMDO *in situ*, то стереохимические отнесения диастереомерных спиртов **49** и **50** сделаны на основании данных NOE, где сильные взаимодействия C⁴H и C^{3a}H наблюдались в случае *эндо*-изомера **49** и для *экзо*-**50** между C⁴H_β и C³H_β, соответственно. Характеристичны, также, vicinalные KCCB протонов при C⁴ и C^{3a}: для **49** $^3J_{4,3a} = 7.8$ Гц и для **50** $^3J_{4,3a} = 2.0$ Гц (рисунок 4).



Рисинук 4 – Корреляционные взаимодействия в спектрах соединений **49** и **50**

Следующим шагом стало изучение эпоксидирования моноциклических производных с дифференцированными гидроксильными группами. Так, эпоксидирование спирта **7** в стандартных для *m*-CPBA условиях привело к образованию 2:1-смеси двух продуктов раскрытия оксиранового цикла: аллилового спирта **53** и TMS-содержащего эфира **54** [230]. Последний, обработкой *n*-Bu₄NF перевели в триол **57** (схема 87).



a. *m*-CPBA, CH₂Cl₂, 0°C, 92%; б. Ac₂O, Py, 87%; в. Dowex, MeOH, 84%; г. TBAF, ТГФ, 89%.

Схема 87

В тех же условиях, при эпексидировании ацетата **55** наблюдалось селективное образование аллилового спирта **56**. Стереохимические отнесения для структур **53** и **54** сделаны на основании 2D-данных в спектрах ЯМР H¹ (рисунок 5).

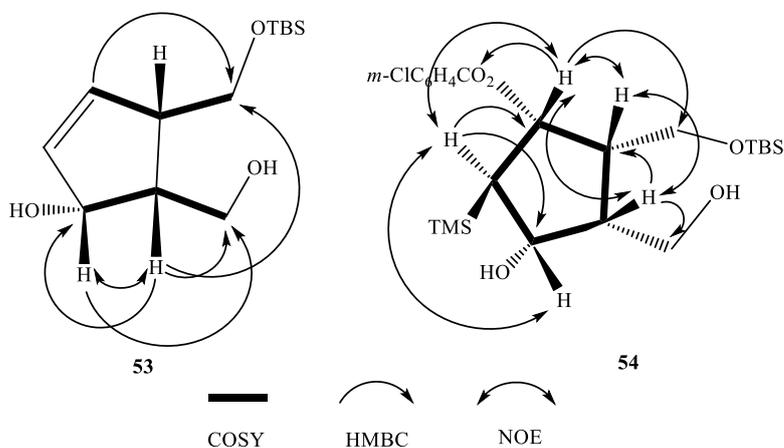


Рисунок 5 – Корреляционные взаимодействия в спектрах соединений **2** и **3**

Неожиданная «легкость» деблокирования защитной группы в **53** с образованием триола **57** также говорит в пользу выбранного *транс*-расположения уходящих групп (силановой и карбонильной), что подтверждается литературными данными для подобного рода превращений, в частности фрагментации эпоксидов

из аллилсиланов [2]. Это же соединение получено последовательностью $7 \rightarrow 55 \rightarrow 56 \rightarrow 57$, что указывает на правильность выбранной стереохимии гидроксильной группы в структуре **53**.

При использовании DMDO, генерируемого *in situ* из Oxone[®], в качестве эпоксилирующего агента для аллилсилана **7** происходило образование 4:1-смеси эпоксидов **58** и **59** (контроль методом ТСХ), из которых **58** вследствие лабильности в ходе обработки и выделения приводил к аллиловому спирту **53**, а **59** выделялся в неизменном виде. Полученные соединения имели достаточные различия в R_f по ТСХ и были разделены хроматографически (схема 88).

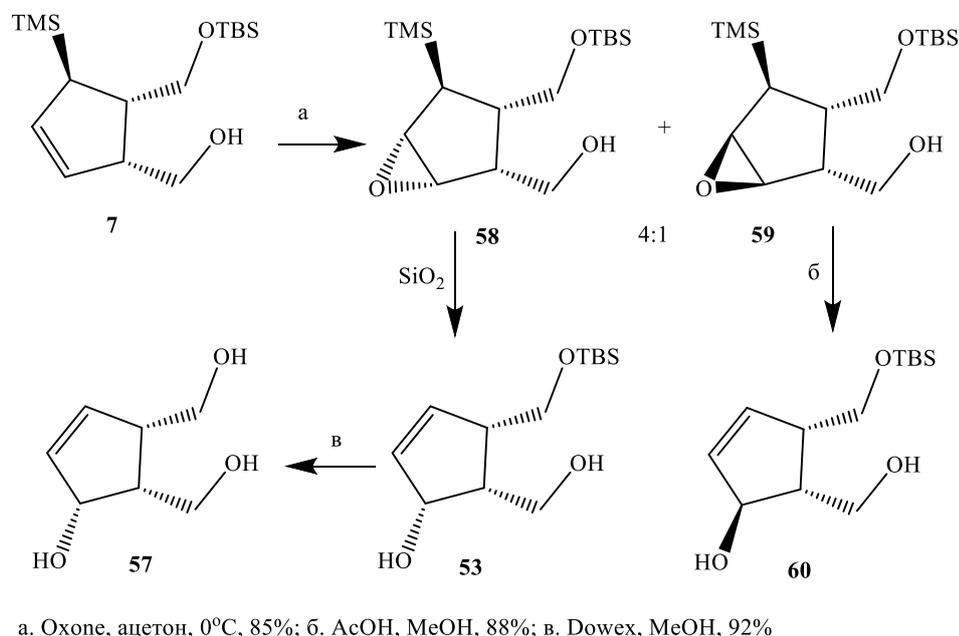


Схема 88

Обработка соединения **59** смесью метанола и уксусной кислоты приводила к эпимерному **53** диолу **60**. Гидролиз TBS-защитной группы у соединения **53** также привел к ранее описанному триолу **57**.

Касательно возможных путей образования соединений **53**, **54** и **56** в реакциях эпоксирирования **7** и **55** действием *m*-CPBA отметим следующее. Образование аллилового спирта **53** легко объясняется протодесилированием нестабильного эпоксида **B** (путь (а-б), схема 89). Второй продукт **54** может быть получен двумя различными путями: по процессу, схожему с протодесилированием (путь (а-с))

[231], или в ходе самого эпоксицирования, по согласованному механизму (путь d). В пользу согласованного механизма может говорить то, что проведение реакции в присутствии NaHCO_3 не изменило итогового результата. Впрочем, это может быть связано со сложностью нейтрализации *m*-хлорбензойной кислоты в двухфазной системе в среде хлористого метилена.

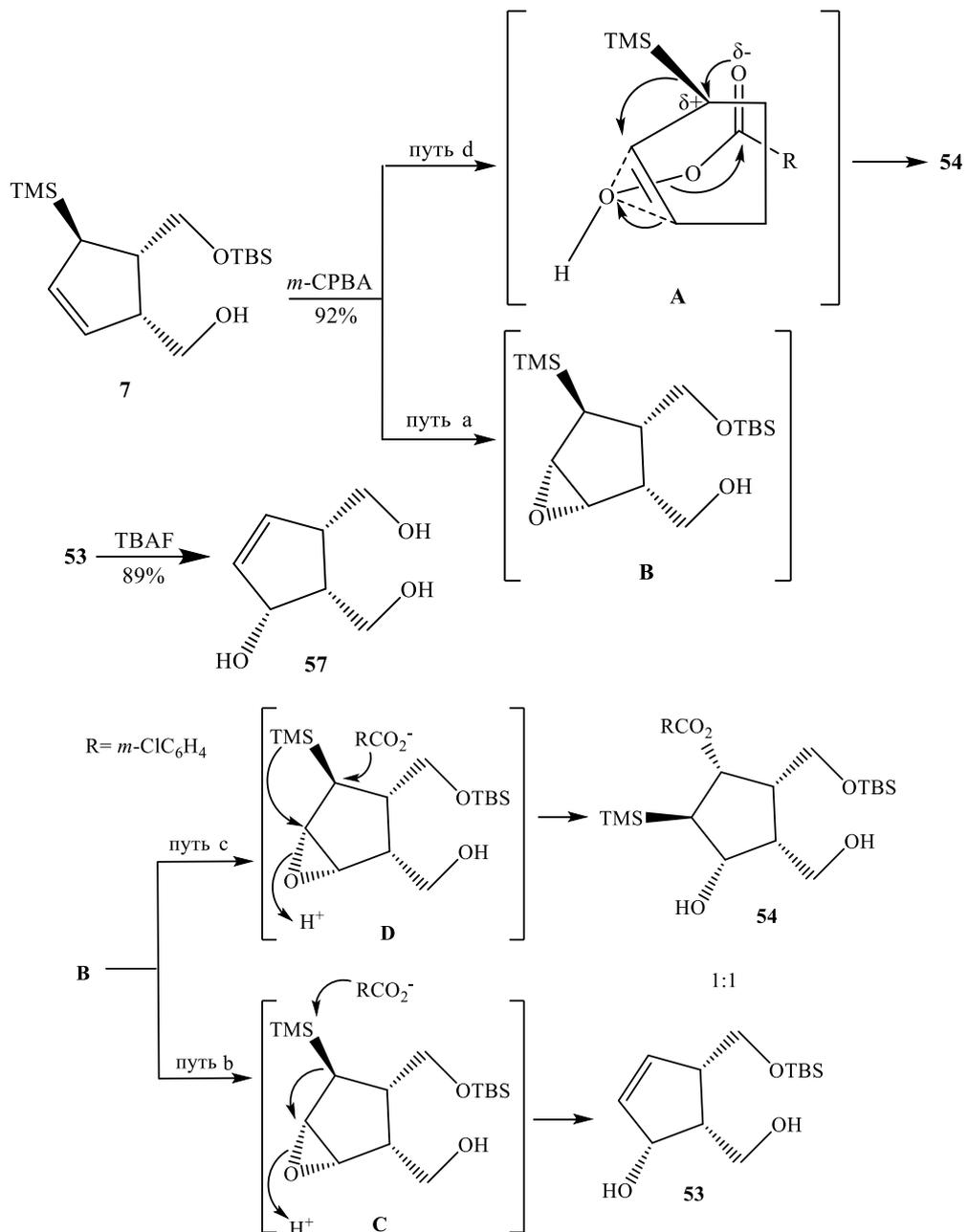
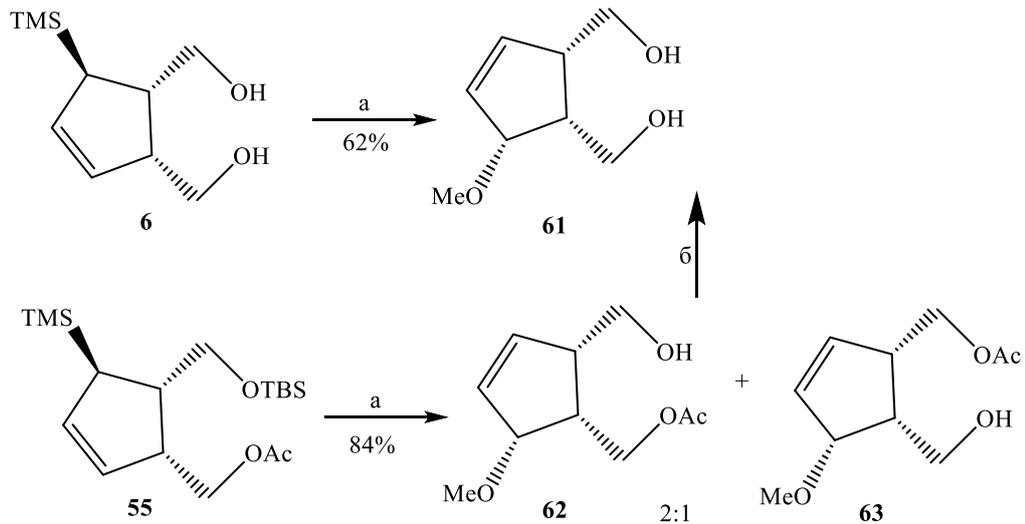


Схема 89

В качестве альтернативного варианта функционализации аллилсиланового фрагмента явилась реакция Si-контролируемого C-аллилирования с диметилowym эфиром малоновой кислоты в присутствии церий аммонийнитрата [232]. Однако,

попытки осуществления этой реакции в типовых условиях в среде метанола с диолом **6** и его производным **55** приводили лишь к метиловому эфирам аллилового спирта **61** и смеси **62+63**, получающейся в результате миграции ацетатной группы. Гидролиз этой смеси действием карбоната калия в метаноле приводил с высоким выходом к соединению **61** (схема 90).



а. диметилмалонат, CAN, MeOH; б. K₂CO₃, MeOH, 87%.

Схема 90

Несмотря на невысокую селективность в одном случае и возможное образование побочных продуктов в другом, оба варианта эпоксицирования, как с *m*-CPBA, так и с DMDO, показали вполне удовлетворительные результаты для использования данного превращения в рамках полного синтеза простагландина 15d-PGJ₂. Дальнейшая работа заключалась в выборе оптимального сочетания выбранных путей функционализации лактонного и аллилсиланового фрагментов для достижения поставленной цели.

2.3 Синтез метилового эфира природного 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландина **J₂**

2.3.1 Ретросинтез и предварительный анализ возможных вариаций подхода к целевой структуре

Достаточный массив экспериментальных данных, касающихся химических свойств бициклического лактона **1** позволил перейти к его практическому воплощению в виде разработки подходов и реализации полного синтеза метилового эфира 15-дезоксидельта^{12,14}-PGJ₂. Ретросинтетическая схема предполагала выйти к ретронам **A**, **B** и **C**, обозначенным на схеме 91.

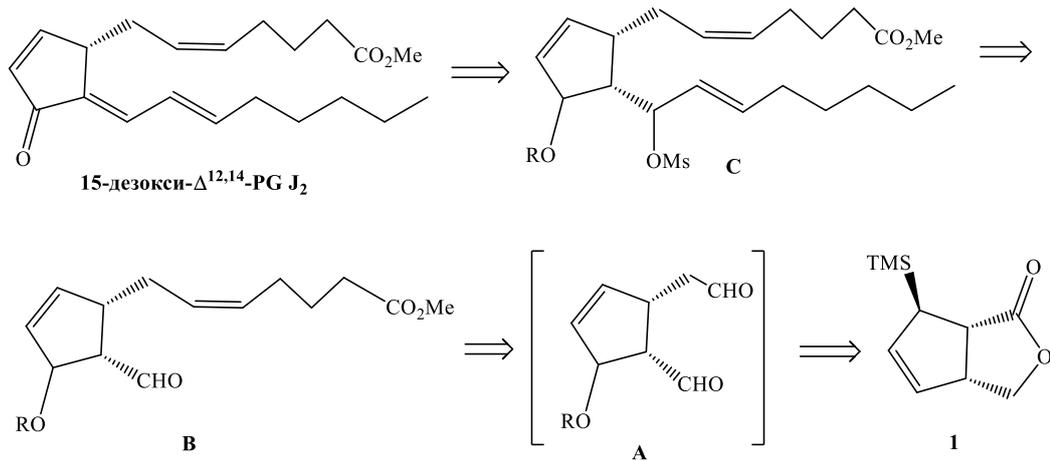


Схема 91

Поясняя схему 21, хотелось бы отметить, что переход **1**→**B** можно осуществить через лактол **11** (путь восстановления **R**₁, схема 92), через производные диола **5** (путь восстановления **R**₂) или через первоначальную функционализацию аллилсилановой части до **48** (путь эпексидирования **E**) используя последовательность эпексидирование аллилсилана и формальное S_E2'-типа замещение гидроксильной функции (схема 92).

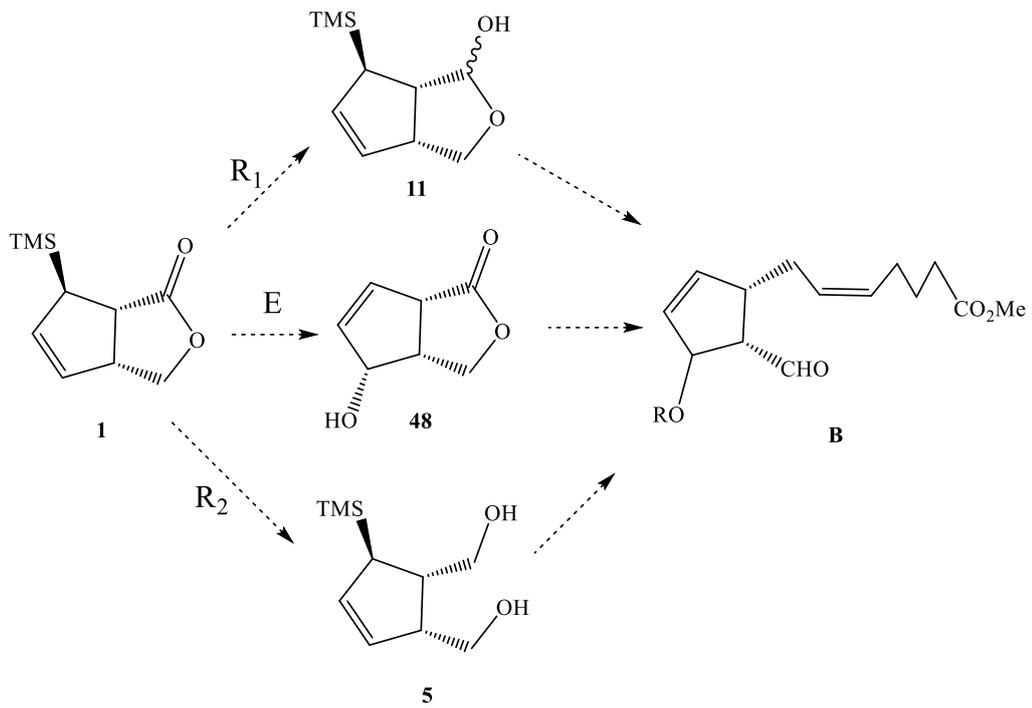


Схема 92

Таким образом, в случае реализации путей R_1 и/или E , необходима гомологизация в лактонной или лактольной части и последующая закономерная работа по введению кислотного фрагмента целевой структуры. В случае же осуществления подхода через производные **5**, подходящим вариантом является получение моносилированных эфиров и последующее построение любой из боковых цепей.

2.3.2 Выход к синтетическим эквивалентам А и В

Учитывая известную непредсказуемость как аллилсиланов, так и, в общем, циклопентановых соединений *a priori* выбор оптимального способа решения этой задачи невозможен. Поэтому рассматриваемые подходы формально расположены в порядке увеличения числа предполагаемых стадий необходимых для достижения цели. Одновременно это означало уменьшение степени функционализации блоков до момента начала построения боковых цепей. Таким образом, исходные соединения были расположены в следующем порядке приоритетности в разработке

синтеза: аллилсилановый лактол **11** – аллиловый спирт **48** – аллилсилановый диол **5**.

2.3.2.1 Подход из аллилсиланового лактола

Получение лактола **11** из лактона **1** действием DIBAL в хлористом метилене описано в разделе 2.2.1. (схема 4). Построение верхней цепи, первоначально, планировалось осуществить олефинированием лактольного цикла (схема 72). Однако, латентная альдегидная группа данного соединения оказалась инертной при попытках введения фрагмента верхней цепи олефинированием как по Вадсворту-Эммонсу с фосфонатом **64**, так и по Виттигу с илидом из **65** (схема 93).

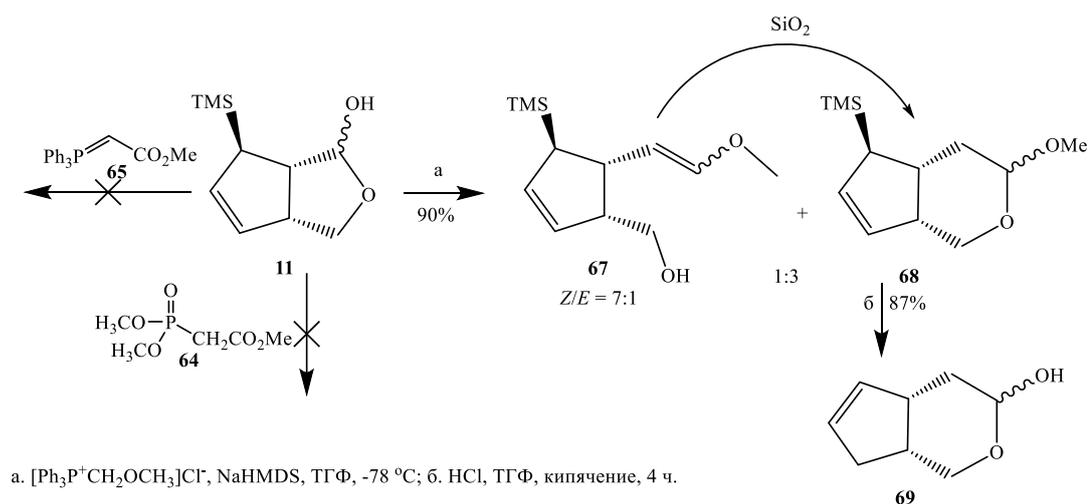


Схема 93

Реакция Виттига лактола **11** с илидом из метоксиметилентрифенилфосфоний хлорида, напротив, протекала с образованием 7:1-смеси *Z*- и *E*-изомерных енолэфиров **67** и эпимерных метиллактолов **68** по метоксигруппе с высоким выходом. Кроме того, соединения **67** нестабильны при очистке колоночной хроматографией на силикагеле, образуя в этих условиях смесь **68**. Попытка избавиться кислотным гидролизом от метилового эфира в **68** с сохранением TMS-группы не удалась. Вместо этого выделен продукт протодесилилирования **69**, который не подходил для дальнейшей работы, ввиду отсутствия

удовлетворительных вариантов построения на его основе енонового фрагмента. Поэтому, решено направить усилия на разработку альтернативного варианта на основе аллилового спирта **48**. Кроме того, в этом случае исключались возможные проблемы, связанные с аллилсилановым участком.

2.3.2.2 Подход из бициклического аллилового спирта

Получение соединения **48** из лактона **1** последовательностью реакций эпексидирования и кислотной фрагментации описано в разделе 2.2.4. (схема 85). Следующие стадии включали в себя защиту спиртовой группы в виде MOM-эфира **70** и восстановление лактонного цикла действием DIBAL до лактола **71**. Гомологизация последнего путем олефинирования по Виттигу приводила к образованию нестабильного енолэфира **72** (в виде 3:1-смеси *Z/E*-изомеров, 45%) и продукта внутримолекулярной ацетализации **73** (45%) (схема 94).

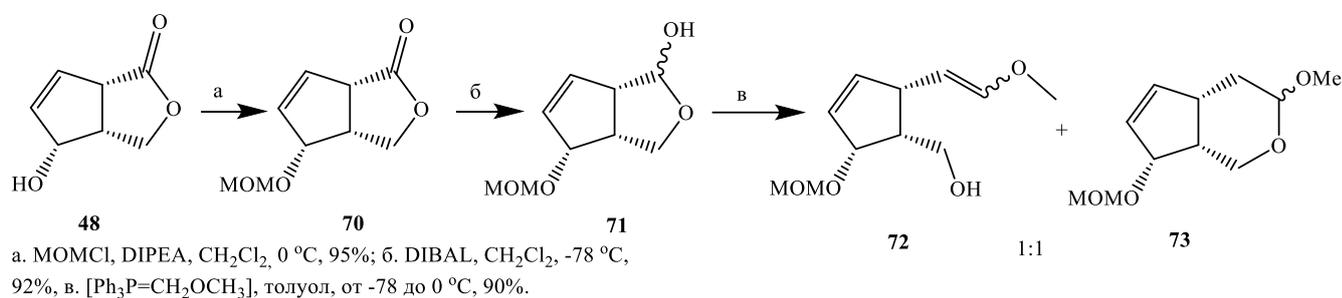
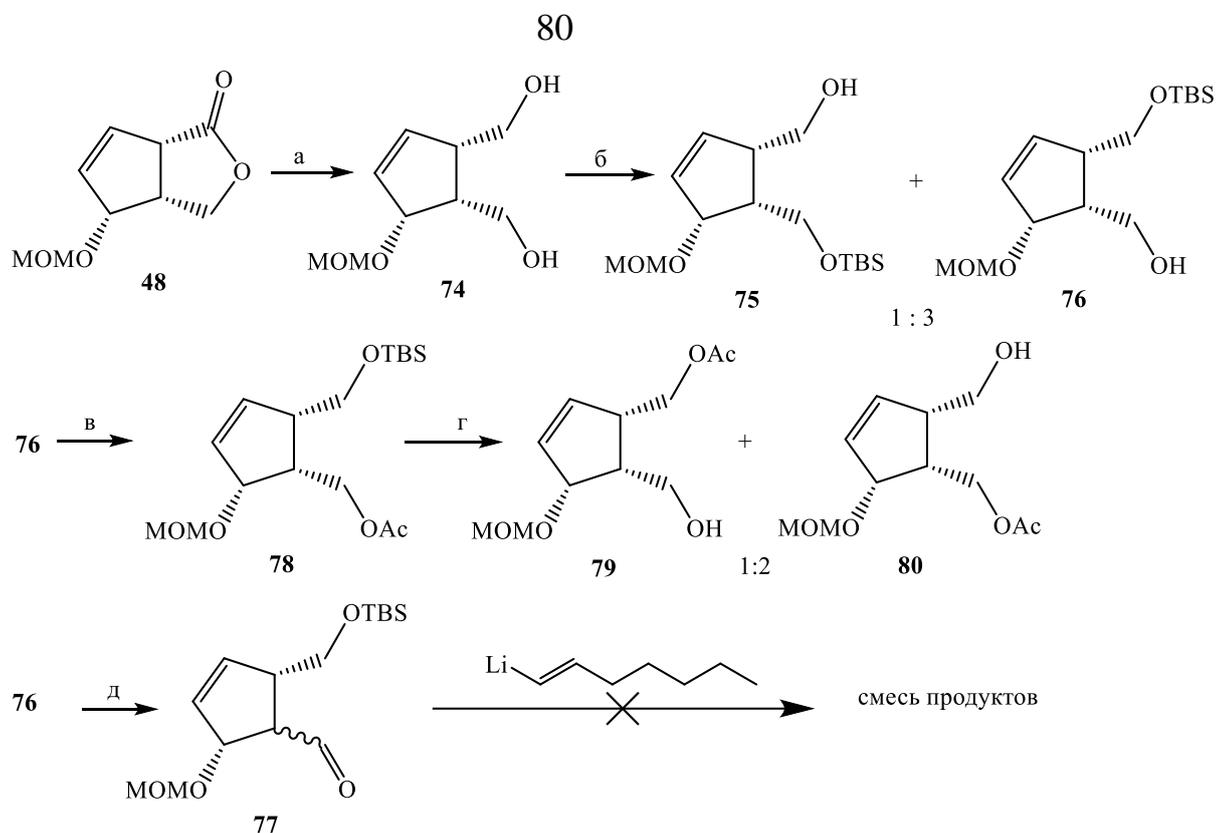


Схема 94

Ввиду малой стабильности енолэфира в условиях колоночной хроматографии и невозможности гидролиза метилового эфира в лактольной части в мягких условиях, работа по наращиванию верхней цепи представлялась нами как весьма трудная задача, поскольку требовала подбора специфичной защитной группы в аллиловом спирте. Предотвратить, же, образование ацетала из-за близости енолэфирного и спиртового фрагментов, также не представлялось возможным. Решение проблемы спонтанного образования лактола, очевидно, заключалась в вовлечении в реакцию Виттига альдегида с заблокированной

гидроксиметильной группой. Это означало реализацию подхода через диольную функционализацию лактонного цикла с последующим моносилилированием. Данная последовательность реакций действительно приводила к разделяемой колоночной хроматографией смеси моноэфиров, но в отличие от случая с аллилсилановым диолом **5** соотношение продуктов **75** и **76** составляло 1:3 (схема 95). Блокирование гидроксильной группы **76** в виде ацетата и последующее десилилирование под действием фторид-аниона привело к неразделимой 1:2-смеси ацетатов **79** и **80**. Дальнейшая работа могла проводиться как с **75**, так и с **76**, с вводом, соответственно, фрагментов α - и ω -цепей. Однако, альдегид **77**, полученный из **76** окислением по Десс-Мартину оказался нестабильным в условиях очистки колоночной хроматографией на силикагеле. При введении в реакцию с литиевым производным 1-йодгептена, как предшественника нижней цепи, сырого альдегида образовывалась сложная смесь трудноидентифицируемых продуктов. Попытки получения альдегида из спирта **75** не увенчались успехом, из-за его осмоления в условиях окисления. Объяснением нестабильности альдегида из **76** и неудачи в образовании альдегида из **75** может служить близость аллилспиртового фрагмента молекулы, который, вероятно, благодаря возможному сопряжению немедленно вступает в каскад превращений с интермедиатами и продуктами реакции окисления.

Таким образом стало понятным, что подход формирования нижней цепи PG в **76** малоперспективен вследствие побочных процессов, а, во-вторых, работа по α -участку цепи в циклопентеновом остове неэффективна в случае его предварительной аллильноспиртовой функционализации. Это послужило причиной перехода к изучению аллилсиланового диола и его производных, предоставляющих значительно большие синтетические возможности, хотя и удлиняющих синтетическую последовательность.



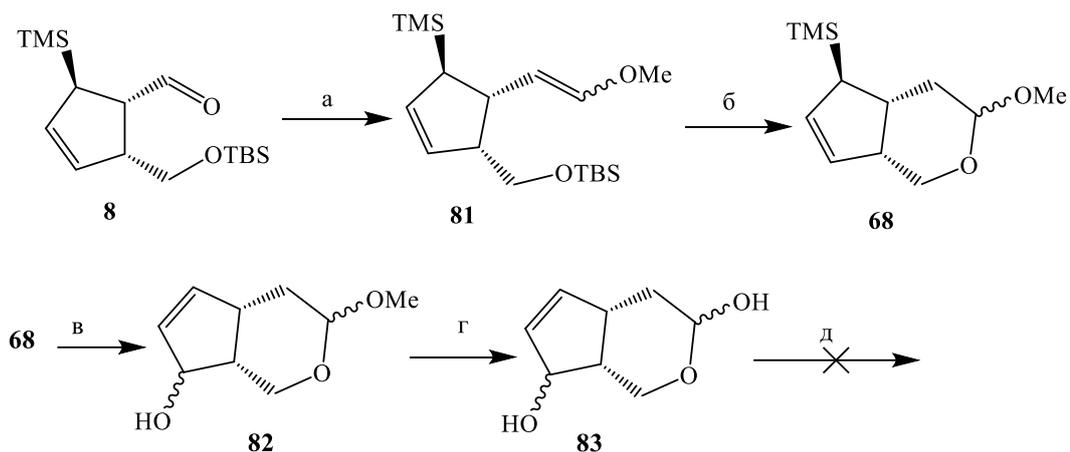
a. LiAlH_4 , ТГФ, 0 °С, 95%; б. TBSCl , Im, CH_2Cl_2 , 0 °С, 92%;
 в. Ac_2O , Py, 90%; г. TBAF, ТГФ, 97%; д. Dess-Martin, 36%.

Схема 95

2.3.2.3 Подход из аллилсиланового диола

Лактон/лактольная вариация. Синтез гомоциклосаркомицина.

Альтернативой мог послужить подход, основанный на получении гомологизированных лактона или лактола из аллилсиланового исходного через моноэфир диола **5** и уже последующая трансформация в аллиловый спирт. Для этого удлинением верхнего участка реакцией Виттига с альдегидом **8** был получен енолэфир **81**, который действием ионообменных смол Dowex/Amberlyst в MeOH превратили в описанный ранее метиллактол **68** (схема 96). Здесь, нежелательное протодесилилирование на стадии гидролиза метокси-группы было исключено путем предварительного получения аллилового спирта **82**. Однако, получаемый далее с невысоким выходом лактол **83** оказался инертным в типовой реакции по Виттигу, завершающей построение верхней цепи. Одновременно с этим вариантом, нами рассматривался подход исключаящий образование метоксилактола **68**.



а. $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Cl}^-$, NaHMDS, THF, от $-78\text{ }^\circ\text{C}$ до rt ; б. Dowex/Amberlyst (1:1), MeOH, rt , 86%; в. 1). Oxone, NaHCO_3 , ацетон, от $0\text{ }^\circ\text{C}$ до rt ; 2). SiO_2 , rt , 91%; г) HCl, ТГФ, кипячение, 44%; д. $[\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]\text{Br}^-$, NaHMDS, THF, от $-78\text{ }^\circ\text{C}$ до rt .

Схема 96

Для этого енолэфирная группа окислена до сложноэфирной в соединении **84**, кислотная обработка которого приводила к лактону **85**. Однако, учитывая отрицательные результаты опытов лактола **83** в реакции олефинирования по Виттигу, дальнейшие усилия были направлены на другие варианты синтетического применения этого подхода. Так, полученная после эпоксицирования/фрагментации 3:1-смесь **86+87** окислена по Джонсу в перспективный енон **88** [233]. Возможное применение последнего продемонстрировано гидрированием до гомоаналога циклосаркомицина **89**, проявляющего антираковую и антибиотическую активность [234]. Кроме того, соединение **88** представляет интерес, как возможный прекурсор экзометилиденциклопентенона **90** [235] (схема 97).

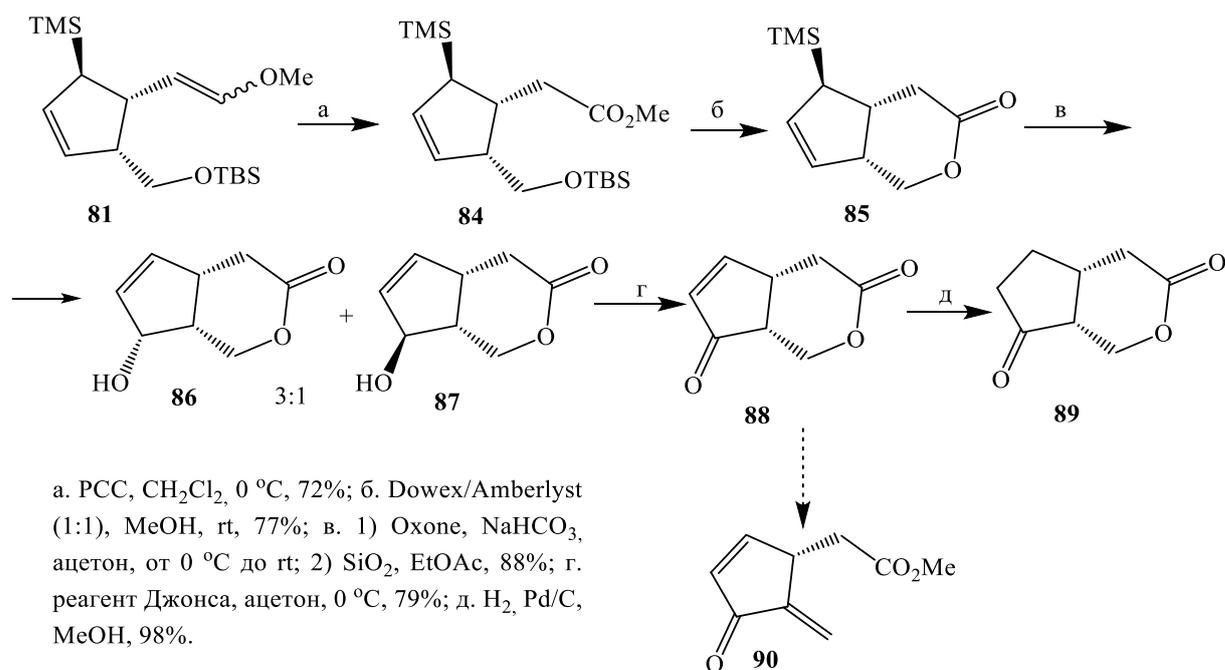


Схема 97

Ациклическая вариация. Выход к синтетическому эквиваленту В. Учитывая полученные ранее результаты, синтетический подход из диола **5** решено строить, избегая циклизации получаемых производных. В качестве ключевого соединения выбран сложный эфир **84**, в котором уже осуществлена требуемая одноуглеродная гомологизация в участке верхней цепи. Таким образом запланирован переход **84**→**91**→**92**, с выходом на ключевой блок с готовой α-цепью (схема 98).

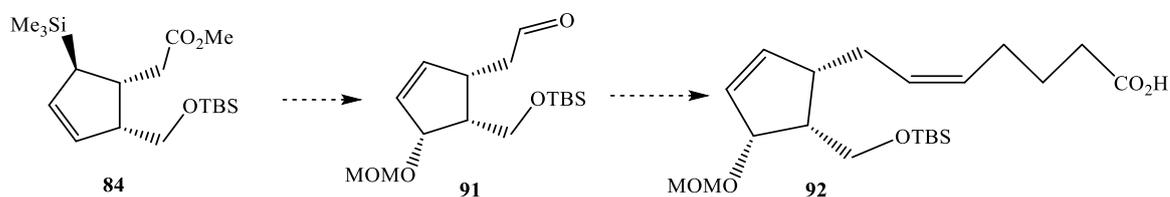


Схема 98

Однако, перед тем как приступить к реализации намеченного пути, мы решили провести модельную реакцию олефинирования по Виттигу альдегида **93** с илидом из фосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты (схема 99). Альдегид, получаемый из эфира **84** восстановлением DIBALH, легко вступал в это

превращение с образованием ожидаемого продукта **94** с высоким выходом. Достаточная стабильность альдегида **93** оценена на стадии эпоксицирования диметилдиоксираном с получением соединения **95** [236]. Таким образом, полученные положительные результаты позволили далее реализовать ранее намеченный выход к синтетическому эквиваленту «В». Так, аллилсилан **84** окисляли диметилдиоксираном и, после очистки продуктов реакции колоночной хроматографией на SiO₂, получены аллиловые спирты **96** и **97** в соотношении 7:1 (схема 100).

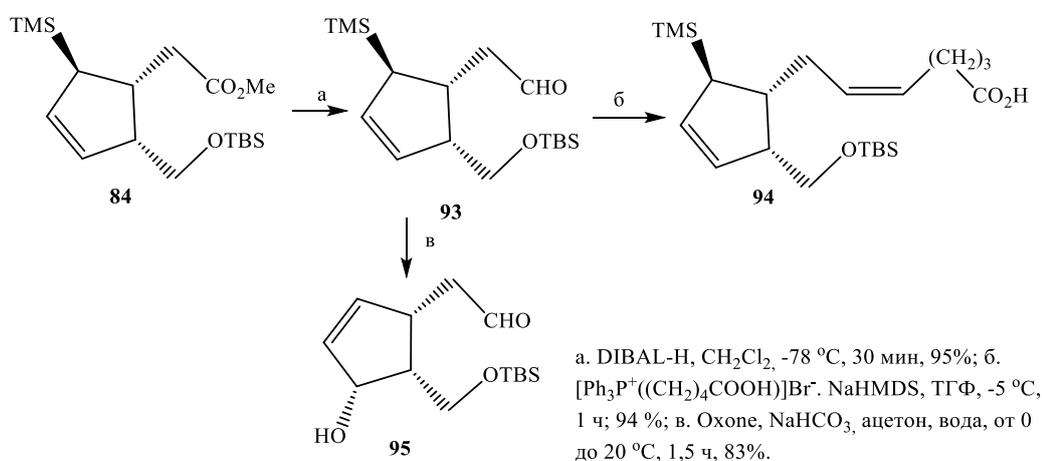
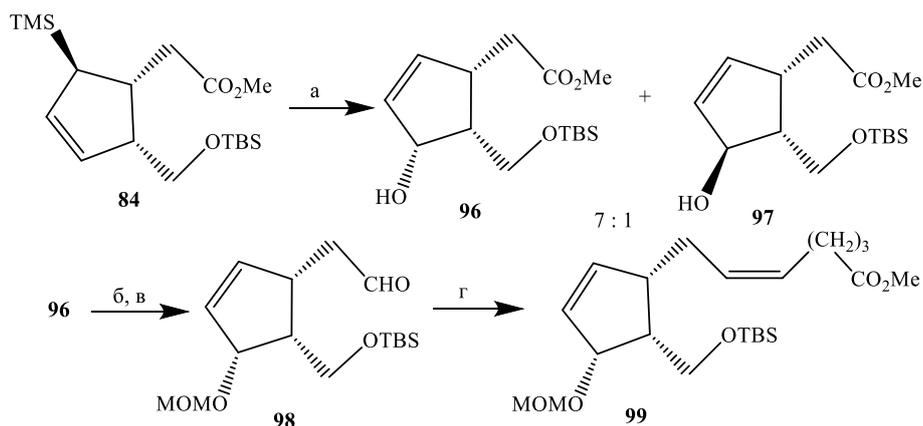


Схема 99



а. DMDO, ацетон, H₂O, rt, 89%; б. MOMCl, DIPEA, CH₂Cl₂, 0 °C, 91%; в. DIBAL-H, CH₂Cl₂, -78 °C, 86%; г. 1) [Ph₃P⁺(CH₂)₄COOH]Br⁻, NaHMDS, THF, от -78 °C до rt; 2) CH₂N₂, Et₂O, 75%.

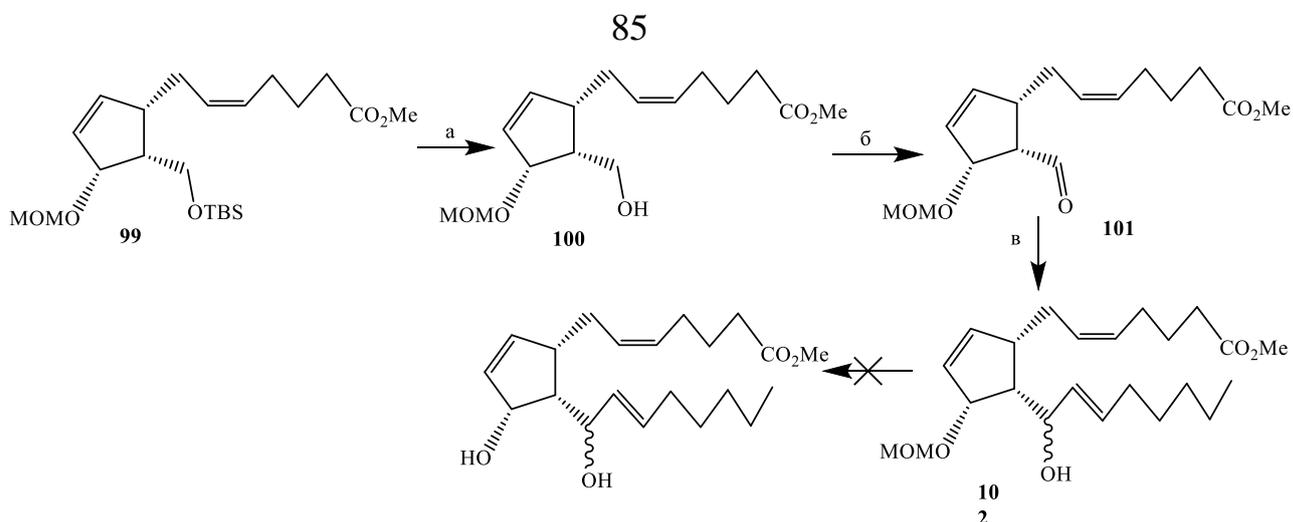
Схема 100

Здесь нужно отметить, что стереохимия гидроксинесущего центра не имеет значения и «уничтожается» окислением в целевом соединении, но для облегчения интерпретации последующих результатов дальнейшие взаимодействия осуществляли только с основным эимером **96**. Следующие типовые превращения не вызвали особых затруднений и заключались в защите ОН-группы **96** в виде MOM-эфира и восстановление сложноэфирной группы ДИВАН до альдегидной. Олефинирование **98** илидом из фосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты легко приводило к кислоте, которую без очистки обрабатывали эфирным раствором диазومتана с получением метилового эфира **99**.

Таким образом, осуществлен выход к целевому синтетическому эквиваленту **В**. Дальнейшие превращения на пути к **С** заключались в подготовке и введению фрагмента нижней цепи, а также в трансформациях спиртовых групп, завершающих создание цепи сопряжений целевой молекулы.

2.3.3 Выход к синтетическому эквиваленту С и завершение полного синтеза метилового эфира 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландин J₂

Синтез ближайшего предшественника целевой молекулы **102** осуществлен в три стадии с хорошим выходом и состоял в десилилировании до **100**, окислении по Десс-Мартину в **101** и конденсации с литиевым производным *транс*-1-иодгептена. Неожиданная сложность возникла при попытке деблокирования в **102** MOM-защитной группы. Так, все попытки кислотного гидролиза метоксиметильной защитной группы не увенчались успехом. Использование различных кислотных катализаторов (CSA, PPTS, PTSA), ионно-обменных смол (Dowex, Amberlyst) и кислот (трифторуксусная и HCl) в различных растворителях (метанол, THF, толуол, ацетон) приводили к медленному исчезновению исходного соединения без образования каких-либо продуктов по ТСХ (видимо из-за осмоления). Блокирование свободной гидроксильной группы **102** в виде мезилата, трифлата или трифторацетата также не способствовало реакции гидролиза (схема 101).



a. TBAF, THF, rt; б. Dess-Martin, CH₂Cl₂, 86% (на две стадии); в *транс*-1-йоддецен, *n*-BuLi, -78 °С, 66%.

Схема 101

В итоге, мы решили отказаться от метоксиметилового эфира при защите аллильной спиртовой группы и, в качестве альтернативы, мы рассмотрели возможность более позднего блокирования гидроксильной функции, с введением в реакцию восстановления DIBAH спирта **96** (схема 102, переход **96**→**103**).

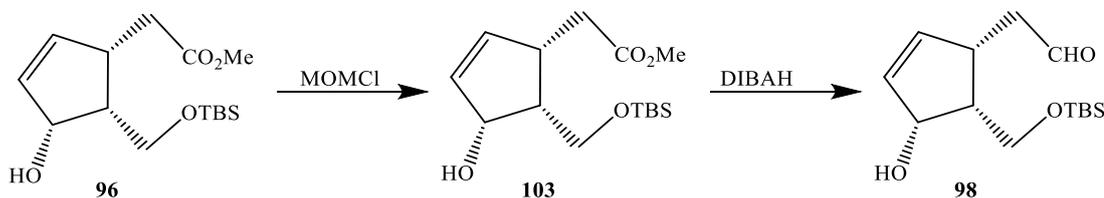
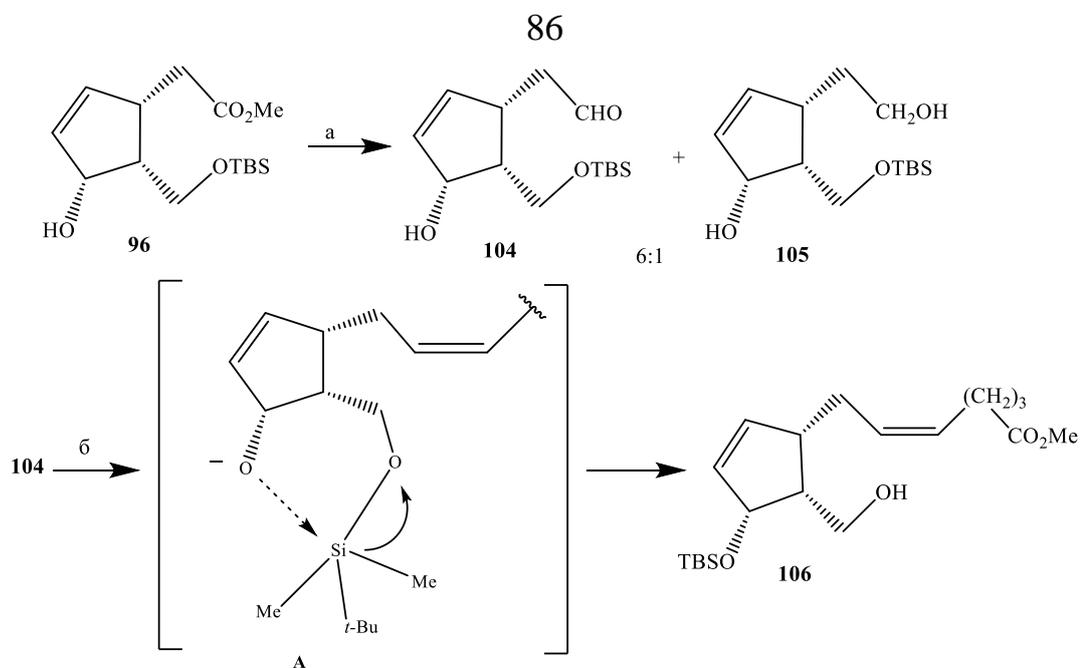


Схема 102

В этом случае пришлось учитывать то, что при таком подходе увеличивается расход восстановителя из-за взаимодействия со свободным гидроксилом. Реакция восстановления **103** DIBAH протекала с высоким выходом с образованием целевого альдегида **104** и небольшого количества побочного диола **105** (схема 103).

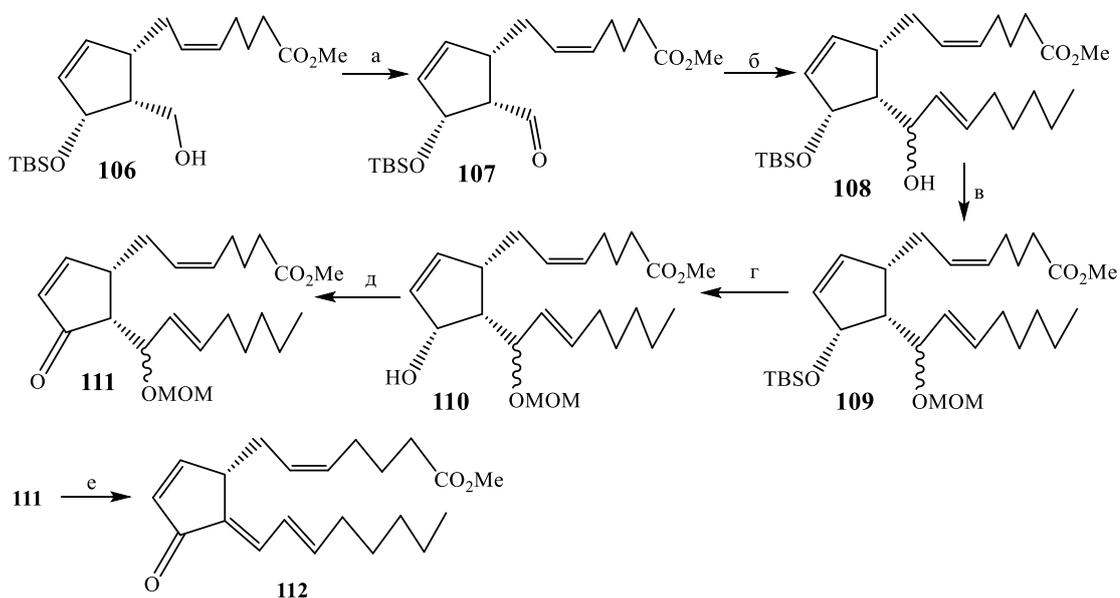


a. DIBALH, CH₂Cl₂, -78 °C, 89%; б. 1) [Ph₃P⁺(CH₂)₄COOH]Br⁻, NaHMDS, толуол, от -78 °C до rt, 2) CH₂N₂, Et₂O, 0 °C, 75% (на две стадии).

Схема 103

Реакции Виттига с илидом из фосфониевой соли бромпентановой кислоты в присутствии избытка основания приводила к кислоте, которая была охарактеризована в виде метилового эфира, полученного с diazometаном, без предварительной очистки кислоты. Согласно данным спектрального анализа соединения **106** оказалось, что реакция Виттига сопровождалась миграцией силильной защитной группы ко вторичному аллильному гидроксиду. Спектральные данные кислоты до метилирования также подтверждали этот факт. Подобные перегруппировки известны в литературе, и они касаются превращений катализируемыми основаниями, протекающими через пентакоординированное состояние атома кремния (см. А, схема 103). Факторами, способствующими (1,5)-миграции в нашем случае, очевидно, послужили ориентация, пространственная близость групп, а также образование алкоксид-аниона в ходе реакции и более выгодное итоговое стерическое расположение по аллильному гидроксиду. Таким образом, в результате происходило решение сразу двух проблем: защиты вторичной спиртовой функции легко уходящей группой и освобождение первичной для последующего окисления и введения фрагмента нижней цепи.

Заключительные стадии синтеза принципиально не отличались от предпринятых с MOM-эфиром (схема 104).



а. $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$, CH_2Cl_2 , rt, 16 ч, 65%; б. *trans*-иод-1-гептен, $n\text{-BuLi}$, -78°C , 3 ч, 73%;
 в. MOMCl, DIPEA, CH_2Cl_2 , rt, 4 ч, 93%; г. TBAF, THF, 3 д, 91%;
 д. Dess-Martin, 7 ч, 88%; е. TFA, DCM, 1 ч, 30%.

Схема 104

Окисление первичной гидроксильной группы осуществляли действием реагентом Коллинза в течение 16 часов с выходом 65%. В случаях иодбензолдиацетата при катализе TEMPO (24 ч) и реагента Сверна (1 ч) целевой альдегид **107** получился с меньшими выходами (около 50%). При использовании реагента Десс-Мартина, не смотря на более высокий выход (73%), превращение протекало слишком долго и, за семь дней, конверсия составляла лишь 60%. Столь высокая продолжительность и умеренность выходов данной трансформации может объясняться пространственными затруднениями при подходе объемных окислительных комплексов. Взаимодействие альдегида **107** с литиевым производным *trans*-1-иодогептена приводило к смеси эпимерных спиртов **108** с выходом 73%. Образование MOM-эфира **109**, последующее десилилирование действием TBAF в **110**, окисление по Дессу-Мартину аллильной гидроксильной группы до енона **111** и его обработка TFA приводила к образованию метилового эфира природного 15d-PGJ₂ **112**.

Подводя итог, можно сформулировать следующие выводы:

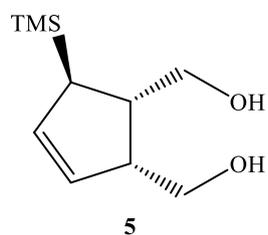
- реализована оригинальная схема полного синтеза метилового эфира 15-дезоксидельта^{12,14}-PGJ₂ (14 стадий, исходя из лактона **1**; общий выход 2.15%);
- описаны интересные и синтетически полезные превращения циклопропанирование аллилсиланов с активированной двойной связью, миграция TMS-группы в реакции эпоксидирования, миграция ацетатной группы при попытке снятия TBS-группы действием TBAF, окисление кислородом воздуха аллилсилана с γ -формильной группой под действием DBU;
- синтез различных новых функционализированных хиральных блоков, представляющих интерес как индивидуально, так и в качестве исходных соединений в исследованиях полного синтеза циклопентаноидов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получены на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21 или Bruker Tensor 27 в тонком слое или вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300 (^1H) и 75.47 МГц (^{13}C)) и Bruker Avance-III 500 МГц с рабочими частотами 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС (использование других растворителей указано в каждом конкретном случае). Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV. Для ТСХ анализа применяли хроматографические пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А (ЗАО «Соброполимер», г. Краснодар). Углы оптического вращения измерены на приборе Perkin-Elmer-341. Чистоту исходных соединений контролировали по ГЖХ на приборе CHROM 5. Температуры плавления измеряли на приборе БОЭТИУС РНМК 05.

((1*S*,2*R*,5*R*)-5-Триметилсилил-3-ен-1,2-диол)диметанол (5). К

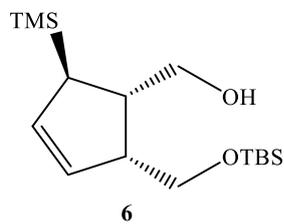
перемешиваемой суспензии 2.85 г (75.0 ммоль) LiAlH_4 в 70 мл абсолютного THF при 0 °С медленно прикапали раствор 2.10 г (10.7 ммоль) лактона **1** в 50 мл абсолютного THF. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при той же температуре (контроль методом ТСХ), затем медленно прикапали 20 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Осадок отделяли фильтрованием на пористом фильтре, промывали 3x30 мл EtOAc , растворитель упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат (1:1) с выделением диола **5**.



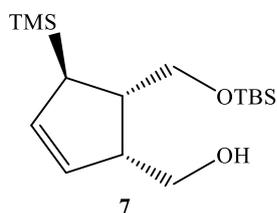
Выход 2.10 г (98%). Светло-коричневая маслообразная жидкость. $[\alpha]_D^{20} -103.4$ (c 0.975, CH_2Cl_2). R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3310, 1248, 1051, 837, 728. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.0 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.54-1.60 м (1H, H^5), 2.55-2.64 м (1H, H^1), 3.01-3.12 м (1H, H^2), 3.55-3.81 м (6H, $2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.31-5.35 м (1H, H^4), 5.68-5.72 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.90 (Me_3Si), 34.31 (C^5), 42.21 (C^1), 49.38 (C^2), 61.70 (CH_2O), 62.93 (CH_2O), 130.68

(C⁴), 133.35 (C³). Найдено, %: С, 59.74; Н, 9.86. C₁₀H₂₀O₂Si Вычислено, %: С, 59.91; Н, 9.98. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 201 (100) [MH]⁺.

((1S,2R,5R)-5-(((Трет-бутил(диметилсилил)окси)метил)-5-триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метанол (6) и ((1R,4R,5S)-2-(((трет-бутил(диметилсилил)окси)метил)-4-триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метанол (7). К охлажденному до 0 °С раствору 1.50 г (7.50 ммоль) диола **5** и 0.46 г (6.75 ммоль) имидазола в 100 мл абсолютного хлористого метилена медленно прикапали раствор 1.13 г (7.50 ммоль) TBDMSCl в 50 мл абсолютного хлористого метилена. Реакционную массу перемешивали 5 ч при комнатной температуре (контроль методом ТСХ), затем обработали 30 мл воды. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали хлористым метиленом 3x20 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1 привела к индивидуальным соединениям **6** и **7**.



Соединение **6**. Выход 1.13 г (48%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20}$ 106.4 (c 1.03, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3456, 2955, 2873, 1472, 1464, 1249, 1061, 841, 832, 778. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.0 с (9H, (CH₃)₃Si), 0.10 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.91 с (9H, (CH₃)₃C), 1.78 дт (1H, H⁵, J 2.3, 5.0 Гц), 2.46-2.53 м (1H, H¹), 2.92-3.01 м (1H, H²), 3.62-3.65 м (2H, CH₂-OSi), 3.67 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 5.8, 10.3 Гц), 3.78 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 7.7, 10.3 Гц), 4.09-4.12 уш.с (1H, OH), 5.48 дт (1H, H⁴, J 2.3, 5.8 Гц), 5.70 дт (1H, H³, J 2.3, 5.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -6.12 ((CH₃)₂Si), -3.57 ((CH₃)₃Si), 18.21 ((CH₃)₃C), 25.37 ((CH₃)₃C), 37.63 (C⁵), 44.33 (C¹), 50.63 (C²), 62.62 (CH₂OSi), 62.76 (CH₂OH), 127.17 (C³), 132.42 (C⁴). Найдено, %: С, 60.88; Н, 10.56. C₁₆H₃₄O₂Si₂ Вычислено, %: С, 61.03; Н, 10.81. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 315 (100) [MH]⁺.

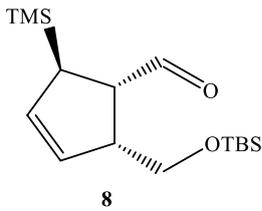


Соединение **7**. Выход 1.11 г (47%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20}$ 118.6 (c 1.17, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3415,

2999, 2885, 1686, 1464, 1249, 836, 777. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.0 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.10 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.91 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.80 дт (1H, H^4 , J 2.7, 5.6 Гц), 2.50 дтд (1H, H^5 , J 3.6, 6.0, 8.0 Гц), 2.94 дддд (1H, H^1 , J 3.6, 6.0, 6.6, 7.8 Гц), 3.49 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, J 6.6, 9.9 Гц), 3.54 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 6.0, 10.1 Гц), 3.65 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 8.0, 10.1 Гц), 3.80 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, J 7.8, 9.9 Гц), 4.09-4.12 уш.с (1H, OH), 5.46 дт (1H, H^3 , J 2.7, 5.7 Гц), 5.69 ддд (1H, H^2 , J 2.7, 3.6, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -4.11 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.60 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 17.86 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.44 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.44 (C^4), 43.73 (C^1), 51.12 (C^5), 61.60 (CH_2OSi), 63.51 (CH_2OH), 128.17 (C^2), 131.84 (C^3). Найдено, %: C, 60.94; H, 10.65. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$ Вычислено, %: C, 61.03; H, 10.81. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 315 (100) $[\text{MH}]^+$.

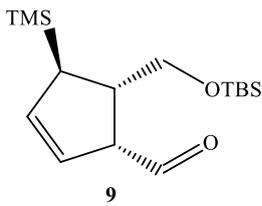
(1*S*,2*R*,5*R*)-2-(((трет-Бутил(диметил)силил)окси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-карбальдегид (8) и (1*R*,4*R*,5*S*)-5-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-карбальдегид (9).

Общая методика получения 8 и 9. В тренированную трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и аргонной линией, поместили раствор 0.29 мл (3.40 ммоль) оксалил хлорида в 15 мл хлористого метилена и, затем, охладили до -78 °С. Далее, прикапали раствор 0.53 мл (7.60 ммоль) диметилсульфоксида в 15 мл хлористого метилена и перемешивали при той же температуре в течение 10 мин, затем, прикапали раствор 0.72 г (2.30 ммоль) **6** в 20 мл хлористого метилена. Полученную смесь перемешивали 15 мин (исчезновение пятна исходного вещества на ТСХ), прикапали 1.60 мл (11.50 ммоль) раствора триэтиламина в 5 мл DCM, и, затем, убрали охлаждение. Обработку реакционной массы производили 20 мл воды после достижения 0 °С. Органический слой отделяли, водный экстрагировали трижды 30 мл хлористого метилена. Объединенные экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали и вакуумировали. Очистка производилась колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 40:1.



8

Соединение **8**. Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20}$ -80.0 (c 0.93, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3049, 2955, 2857, 1718, 1472, 1250, 838, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.00 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.02 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.87 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.36 дт (1H, H^5 , J 2.2, 5.0 Гц), 2.94 ддд (1H, H^1 , J 3.6, 5.0, 8.9 Гц), 3.24 дддд (1H, H^2 , J 2.2, 5.0, 6.7, 8.9 Гц), 3.60 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.7, 10.4 Гц), 3.65 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 5.0, 10.4 Гц), 5.44 дт (1H, H^4 , J 2.3, 5.7 Гц), 5.72 дт (1H, H^3 , J 2.2, 5.7 Гц), 9.80 д (1H, CHO , J 3.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.56 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.06 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18.17 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.80 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.73 (C^5), 52.75 (C^2), 53.91 (C^1), 62.32 (CH_2O), 127.82 (C^3), 132.71 (C^4), 202.84 (CHO). Найдено, %: С, 61.21; Н, 10.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_2$ Вычислено, %: С, 61.42; Н, 10.23. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 313 (100) $[\text{MH}]^+$.



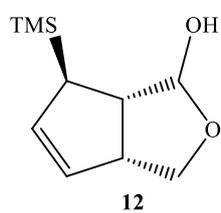
9

Соединение **9**. Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 40:1) 0.6. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2855, 1723, 1700, 1683, 1465, 1249, 1173, 838, 775. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.03 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.05 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.83 квинт (1H, H^4 , J 2.6 Гц), 2.73-2.79 м (1H, H^5), 3.45-3.50 м (1H, H^1), 3.57 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}$, J 5.2, 10.2 Гц), 3.65 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}$, J 8.4, 10.0 Гц), 5.51 дт (1H, H^3 , J 2.6, 5.7 Гц), 5.93 дт (1H, H^2 , J 2.8, 5.7 Гц), 9.73 д (1H, CHO , J 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.15 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.85 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 17.79 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.27 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.12 (C^5), 45.63 (C^4), 60.70 (C^1), 63.49 (CH_2O), 128.07 (C^2), 135.93 (C^3), 201.04 (CHO). Найдено, %: С, 61.19; Н, 10.91. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_2$ Вычислено, %: С, 61.42; Н, 10.23. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 313 (100) $[\text{MH}]^+$.

(3aR,6R,6aS)-6-Триметилсилил-3,3a,6,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-ол (11). *Способ а*. К перемешиваемому раствору 0.50 г (2.50 ммоль) соединения **1** в 30 мл абсолютного хлористого метилена в атмосфере аргона при -78 °С по каплям прибавляли 0.90 г (6.30 ммоль) ДИВАН в 10 мл хлористого метилена. После перемешивания в течение часа (контроль методом ТСХ) температуру поднимали до 0 °С и прибавляли 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли,

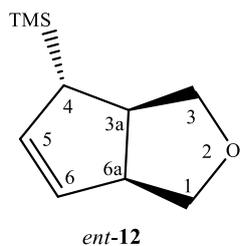
водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3x30 мл). Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали и вакуумировали. Очистка колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 1:1 привела к 0.48 г (98%) **11**.

Способ б. К раствору 0.44 г (1.40 ммоль) альдегида **8** в 25 мл метанола добавляли 0.90 г ионообменных смол Dowex® (50WX4 200-400 (H)) и перемешивали смесь 3 часа (контроль ТСХ). Смолы отделяли фильтрованием, осадок на фильтре трижды промывали 15 мл метанола. Фильтрат упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 1:1 с выделением 0.24 г (89%) лактола **11**.



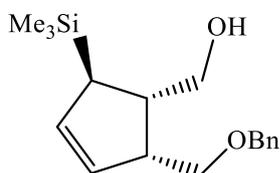
Белые кристаллы. Т.пл. 54-56 °С. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.3. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (суспензия в нуйоле): 3390, 2953, 2921, 1246, 964, 841. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: -0.03 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.80-1.87 м (2H, H^б, OH), 2.60-2.64 м (1H, H^{6a}), 3.35-3.39 м (1H, H^{3a}), 3.70-3.75 м (1H, H^{3β}), 3.83-3.88 м (1H, H^{3α}), 5.09 с (1H, H^l), 5.39-5.42 м (1H, H⁴), 5.61-5.64 м (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -3.45 ((CH₃)₃Si), 40.47 (C^б), 49.86 (C^{6a}), 50.73 (C^{3a}), 70.32 (C³), 107.74 (C^l), 128.49 (C⁴), 132.58 (C⁵). Найдено, %: С, 60.44; Н, 8.86. C₁₀H₁₈O₂Si Вычислено, %: С, 60.60; Н, 9.09. Масс-спектр m/z (I_{отн.}, %): 199 (100) [MH]⁺.

Триметил((3aR,4S,6aS)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(c)фуран-4-ил)силан (ent-12). К раствору, содержащему 0.10 г (0.51 ммоль) диола *ent-5*, 0.12 мл (1.53 ммоль) пиридина в абсолютном DCM (10 мл) и охлажденному до 0 °С, добавили 0.05 мл (0.61 ммоль) MsCl. Смесь перемешивали при 0 °С в течение 2 ч, затем, кипятили 1 ч (контроль ТСХ). Смесь охладили до комнатной температуры и обработали 1 мл воды. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали EtOAc (3×10 мл). Объединенный экстракт сушили над MgSO₄, растворитель упарили, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) с выделением 0.093 г (85%) бицикла *ent-12*.



Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +120.2$ (c 0.80, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2927, 2848, 1248, 1085, 1063, 1046, 973, 957, 921, 839, 746, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: -0.01 с (9H, Me_3Si), 1.74 квинт (1H, H^4 , J 2.14 Гц), 2.70 кв.д (1H, H^{3a} , J 2.14, 6.10 Гц), 3.35-3.29 м (1H, H^{6a}), 3.38 дд (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{H}_\beta$, J 5.80, 8.54 Гц), 3.60 дд (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{H}_\beta$, J 3.36, 8.54 Гц), 3.85 т (1H, $\text{C}^1\text{H}_a\text{H}_\beta$, J 8.24 Гц), 3.93 т (1H, $\text{C}^1\text{H}_a\text{H}_\beta$, J 8.24 Гц), 5.43 дт (1H, H^6 , J 2.14, 5.5 Гц), 5.66 дт (1H, H^5 , J 2.13, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -3.32, 41.01, 43.69, 51.99, 73.18, 76.91, 128.56, 132.43. Найдено, %: С, 65.70; Н, 9.78. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OSi}$. Вычислено, %: С, 65.93; Н, 9.89%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 183 (100) $[\text{MH}]^+$.

((1S,2R,5R)-2-((Бензилокси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метанол (13). К перемешиваемому раствору 0.24 г (0.76 ммоль) соединения **7** в 20 мл абсолютного THF в атмосфере аргона при 0 °С добавляли 0.056 г (2.0 ммоль) 65%-ного NaH в вазелиновом масле. Полученную смесь перемешивали 10 мин до прекращения газовыделения, после этого добавляли 0.19 г (2.0 ммоль) бензилхлорида и перемешивали при кипячении 20 ч. Далее, смесь охлаждали, добавляли 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl , отделяли органический слой, водную фазу экстрагировали EtOAc (3x10 мл). Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией системой



петролейный эфир/этилацетат 20:1 привела к 0.88 г (40%) соединения **13** и к 0.11 г (48%) исходного моноэфира **7**.

Соединение **13**. Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +83$ (c 1.12, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3332, 2953, 2853, 1471, 1464, 1251, 1057, 839, 828, 769. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.0 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.80 дт (1H, H^5 , J 2.5, 4.8 Гц), 2.44-2.51 м (1H, H^1), 3.03-3.10 м (1H, H^2), 3.38 дт (1H, $\text{CH}_a\text{H}_\beta\text{-OBn}$, J 6.9, 13.2 Гц), 3.49 дд (1H, $\text{CH}_a\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 5.8, 9.4 Гц), 3.56-3.66 м (3H, $\text{CH}_a\text{H}_\beta\text{-OBn}$, $\text{CH}_a\text{H}_\beta\text{-OSi}$, OH), 4.52 с (2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.48 дт (1H, H^3 , J 2.3, 5.5 Гц), 5.70 дт (1H, H^4 , J 2.4,

5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -3.66 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 37.66 (C^5), 44.31 (C^1), 48.00 (C^2), 62.53 (CH_2OH), 70.06 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 72.78 ($\text{CH}_2\text{-OBn}$), 127.41, 127.62 (Ph), 128.03 (C^3), 128.20 (Ph), 132.42 (C^4), 138.56 (Ph). Найдено, %: С, 70.11; Н, 8.86. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: С, 70.29; Н, 9.02. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 291 (100) $[\text{MH}]^+$.

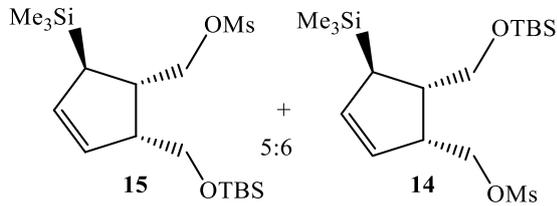
((1R,4R,5S)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-

(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метил метансульфонат (14) и

((1S,2R,5R)-2-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-

(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метил метансульфонат (15). К

перемешиваемому раствору 0.30 г (0.96 ммоль) соединения **7**, 0.13 г (1.20 ммоль) триэтиламина и 25 мл хлористого метилена при 0 °С добавляли 0.12 г (1.0 ммоль) метансульфонилхлорида. Реакционную массу перемешивали 30 мин (контроль ТСХ), упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 10:1 привела к 0.34 г (95%) 6:5-смеси (согласно данных ЯМР ^1H) соединений **14** и **15**.



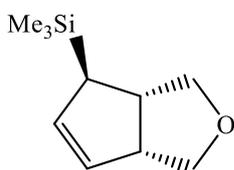
Прозрачная маслообразная жидкость. R_f

(петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.45. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2929, 2857, 1472, 1359, 1249, 1177, 1085, 949, 834,

776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 с (4.9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.02 с (4.1H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}'$), 0.06 с (3.3H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.07 с (2.7H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}'$), 0.89 с (4.1H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}'$), 0.90 с (4.9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.82-1.86 м (0.45H, H^5'), 1.87-1.91 м (0.55H, H^4), 2.50-2.56 м (1H, $\text{H}^{1'}$, H^5), 3.06 с (1.64H, $\text{CH}_3\text{-SO}_2$), 3.07 с (1.36H, $\text{CH}_3\text{-SO}_2'$), 3.08-3.15 м (1H, $\text{H}^{2'}$, H^1), 3.48 дд (0.45H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}'$, J 6.3, 10.7 Гц), 3.55 дд (0.55H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 6.5, 10.1 Гц), 3.59 дд (0.45H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}'$, J 7.9, 10.7 Гц), 3.68 дд (0.55H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.2, 10.0 Гц), 4.50 тд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSO}_2$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSO}_2'$, J 2.7, 9.4 Гц), 4.50 тд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSO}_2$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSO}_2'$, J 6.1, 9.7 Гц), 5.53-5.57 м (1H, H^2 , H^3), 5.77-5.83 м (1H, H^3 , H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.12 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}'$), -3.64 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}'$), -3.60 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 17.78 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}'$), 17.86 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.35 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}'$), 25.45 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 36.09 ($\text{CH}_2\text{-OSO}_2'$), 36.15 ($\text{CH}_2\text{-OSO}_2$), 38.24 (C^5'), 38.32 (C^4), 43.60 ($\text{C}^{1'}$), 43.66 (C^5), 47.33 (C^2),

47.37 (C^1), 62.30 (CH_2OSi^1), 63.35 (CH_2OSi), 70.83 (CH_2OSO_2), 70.97 ($CH_2OSO_2^1$), 126.40 (C^2), 126.60 (C^{3a}), 133.66 (C^3), 133.71 (C^4). Найдено, %: С, 51.87; Н, 9.09; S, 7.82. $C_{17}H_{36}O_4SSi_2$ Вычислено, %: С, 52.00; Н, 9.24; S, 8.16. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 393 (100) $[MH]^+$.

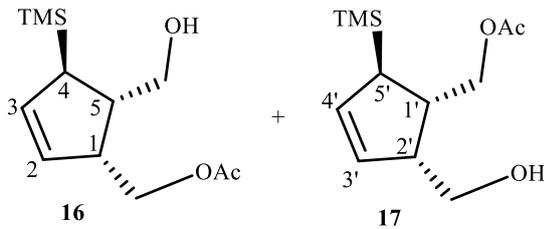
Триметил((3a*S*,4*R*,6a*R*)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1*H*-циклопента(с)фуран-4-ил)силан (12). К перемешиваемому раствору 0.15 г (0.38 ммоль) смеси соединений **14+15** в 15 мл THF прибавляли 0.20 мл 1*M* раствора ТБАФ и полученную смесь перемешивали 4 ч при комнатной температуре (контроль ТСХ). После этого органический растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 5:1 с выделением соединения **12**.



12

Выход 0.06 г (90%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +120.2$ (с 0.8, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2927, 2848, 1248, 1085, 1063, 1046, 973, 957, 921, 839, 746, 698. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: -0.01 с (9H, $(CH_3)_3Si$), 1.74 квинт (1H, H^d , J 2.1 Гц), 2.70 кв.д (1H, H^{3a} , J 2.1, 6.1 Гц), 3.29-3.35 м (1H, H^{6a}), 3.38 дд (1H, H^3 , J 5.8, 8.5 Гц), 3.60 дд (1H, H^3 , J 3.4, 8.5 Гц), 3.85 т (1H, H^l , J 7.6 Гц), 3.93 т (1H, H^l , J 7.9 Гц), 5.43 дт (1H, H^6 , J 2.1, 5.5 Гц), 5.66 дт (1H, H^5 , J 2.1, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -3.32 ($(CH_3)_3Si$), 41.01 (C^4), 43.69 (C^{3a}), 51.99 (C^{6a}), 73.18 (C^3), 76.91 (C^1), 128.56 (C^5), 132.43 (C^6). Найдено, %: С, 65.61; Н, 9.72. $C_{10}H_{18}OSi$. Вычислено, %: С, 65.87; Н, 9.95. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 183 (100) $[MH]^+$.

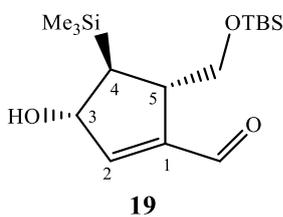
(5-(Гидроксиметил)-4-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метил ацетат (16) и (2-(гидроксиметил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метил ацетат (17). К раствору 0.22 г (0.70 ммоль) соединения **7** в 3 мл пиридина добавляли 1 мл уксусного ангидрида. По прошествии 3 ч (контроль ТСХ), смесь упаривали и откачивали в вакууме. Затем, полученный остаток растворяли в 20 мл абсолютного THF, добавляли 0.2 мл 1*M* раствора ТВАФ и перемешивали 5 ч (контроль ТСХ). Растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1.



Смесь соединений **16** и **17**. Выход 0.22 г (87%). Бесцветная маслоподобная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.6. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.00 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$),

2.10 с (3H, Ac), 2.15-2.25 м (1H, CHSi), 2.35-2.50 м (1H, H^5), 2.50-2.75 м (1H, H^2), 2.88-2.99 м (1H, H^1), 3.00-3.15 м (1H, H^1), 3.60-3.85 м (2H, CH_2OH), 4.00-4.20 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OAc}$), 4.20-4.35 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OAc}$), 5.60-5.78 м (2H, H^4 , H^3), 5.78-6.00 м (2H, H^3 , H^2). Найдено, %: C, 58.95; H, 9.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: C, 59.46; H, 9.15. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 243 $[\text{MH}]^+$.

(3S,4S,5S)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-3-гидрокси-4-(триметилсилил)циклопент-1-ен-1-карбальдегид (19). К перемешиваемому раствору 0.55 г сырого альдегида **9** в 20 мл толуола при комнатной температуре добавляли 50 мг DBU и полученную смесь кипятили 5 ч. Органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат 10:1 с получением 0.24 г (85% в расчете на спирт **7**) альдегида **19**.

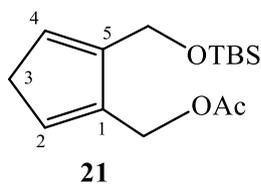


Прозрачная желтоватая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +13.4$ (с 0.85, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , см^{-1} (жидкая пленка): 3443, 2955, 2930, 2857, 1686, 1471, 1251, 1092, 837. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.00 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.03 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.29 т (1H, H^4 , J 2.7 Гц), 2.87 с (1H, OH), 2.92-2.96 м (1H, H^5), 3.70 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 3.1, 9.5 Гц), 3.86 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 4.7, 9.5 Гц), 4.66 с (1H, H^3), 6.91 с (1H, H^2), 9.85 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.16 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.94 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18.12 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.45 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 37.52 (C^4), 45.92 (C^5), 64.45 (CH_2O), 76.04 (C^3), 146.83 (C^1), 153.11 (C^2), 190.38 (CHO). Найдено, %: C, 58.31; H, 9.75. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: C, 58.48; H, 9.82. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 311 (100) $[\text{M-OH}]^+$.

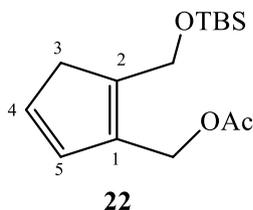
(5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)циклопента-1,4-диен-1-ил)метил ацетат (21), **(2-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)циклопента-1,4-диен-1-ил)метил ацетат (22)**

и **(2-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)метил)циклопента-1,3-диен-1-ил)метил ацетат (23)**. К перемешиваемому раствору 0.15 г (0.45 ммоль) альдегида **19** и 15 мл абсолютного метанола при 0 °С добавляли 35 мг борогидрида натрия и полученную смесь перемешивали 15 мин (контроль методом ТСХ). Органический растворитель упаривали, к остатку добавляли 5 мл воды и экстрагировали этилацетатом 3x10 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. К полученному лабильному сырому спирту без выделения добавляли 4 мл 1:3-смеси Ac₂O-Рu и перемешивали при комнатной температуре 2 ч (контроль методом ТСХ). После этого органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат (5:1) с получением 0.1 г (79%) 1.5:1.1:1-смеси (согласно ЯМР ¹H) соединений **21+22+23** в виде прозрачной желтоватой маслообразной жидкости.

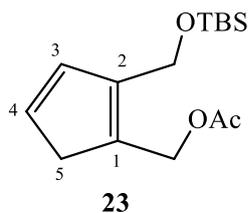
R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.7. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2955, 2930, 2857, 1743, 1472, 1375, 1249, 1232, 1086, 838, 776. Найдено, %: С, 63.60; Н, 9.17. С₁₅Н₂₆О₃Si. Вычислено, %: С, 63.79; Н, 9.28. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 283 (100) [МН]⁺, 223 (80) [М-СН₃СОО]⁻.



Соединение **21**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.08 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.89 с (9H, (CH₃)₃C), 2.03 с (3H, OAc), 2.90-2.94 м (2H, H³), 4.52-4.55 м (2H, CH₂OSi), 4.89-4.91 м (2H, CH₂OAc), 6.25-6.28 м (1H, H⁴), 6.32-6.36 м (1H, H²). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -6.09 ((CH₃)₂Si), 17.93 ((CH₃)₃C), 19.88 (CH₃C=O), 25.35 ((CH₃)₃C), 39.08 (C³), 60.06 (CH₂OSi), 60.68 (CH₂OAc), 128.76 (C⁴), 131.20 (C²), 135.28 (C¹), 142.38 (C⁵), 169.82 (CH₃C=O).

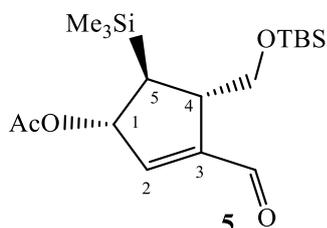


Соединение **22**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.08 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.89 с (9H, (CH₃)₃C), 2.01 с (3H, OAc), 3.08-3.10 м (2H, H³), 4.58-4.59 уш.с (2H, CH₂OSi), 4.85-4.87 уш.с (2H, CH₂OAc), 6.32-6.36 м (1H, H⁴), 6.42-6.45 м (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -6.09 ((CH₃)₂Si), 17.93 ((CH₃)₃C), 19.83 (CH₃C=O), 25.35 ((CH₃)₃C), 42.63 (C³), 58.57 (CH₂OSi), 58.79 (CH₂OAc), 132.74 (C⁴), 133.31 (C⁵), 134.97 (C¹), 148.51 (C⁵), 170.03 (CH₃C=O).



Соединение **23**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.08 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.00 с (3H, OAc), 3.06-3.08 м (2H, H^5), 4.55-4.57 м (2H, CH_2OSi), 4.89-4.91 м (2H, CH_2OAc), 6.37-6.40 м (1H, H^4), 6.51-6.53 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.09 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.93 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 19.83 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 25.35 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 43.16 (C^5), 58.48 (CH_2OSi), 59.06 (CH_2OAc), 131.20 (C^4), 133.44 (C^3), 144.73 (C^1), 145.74 (C^2), 171.91 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$).

(1S,4S,5S)-4-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-3-формил-5-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил ацетат (20). К перемешиваемому раствору 0.2 г (0.6 ммоль) альдегида **19** в 3 мл пиридина при комнатной температуре добавляли 1 мл уксусного ангидрида. Полученную смесь перемешивали 6 ч (контроль методом ТСХ), органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат (10:1) с выделением **20**.

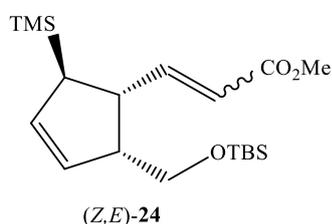


Выход 0.22 г (92%). Прозрачная желтоватая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +47.2$ (с 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2955, 2930, 2857, 1739, 1693, 1252, 1237, 838, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.03 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.06 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.58 т (1H, H^5 , J 3.1 Гц), 2.00 с (3H, OAc), 2.93-3.01 м (1H, H^4), 3.65 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.0, 9.4 Гц), 3.79 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 3.7, 9.5 Гц), 5.68 т (1H, H^1 , J 2.7 Гц), 6.86-6.92 м (1H, H^2), 9.88 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.08 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.91 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18.00 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 20.21 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 25.40 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 33.06 (C^5), 46.68 (C^4), 64.97 (CH_2OSi), 79.12 (C^1), 147.45 (C^3), 150.34 (C^2), 169.68 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 189.99 (CHO). Найдено, %: С, 58.15; Н, 9.08. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Si}_2$. Вычислено, %: С, 58.33; Н, 9.25. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 311 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}]^+$.

Метил (2E,Z)-3-((1R,2R,5R)-2-(((трет-бутил(диметил)силил)окси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)проп-3-еноат ((E,Z)-24) и метил (E,Z)-3-((1R,4R,5S)-4-триметилсилил-5-

((*трет*-бутил(диметил)силил)окси)метил)циклопент-2-ен-1-ил)проп-2-еноат ((*E,Z*)-25).

Общая методика получения 24, 25. К раствору 0.29 мл (3.4 ммоль) оксалил хлорида в 15 мл хлористого метилена при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона по каплям добавили раствор 0.53 мл (7.6 ммоль) диметилсульфоксида в 15 мл хлористого метилена. Полученную смесь перемешивали при той же температуре в течение 5 мин, затем прикапали раствор 0.72 г (2.3 ммоль) **6** в 20 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали 15 мин, прикапали 1.6 мл (11.5 ммоль) триэтиламина, нагрели реакционную массу до комнатной температуры. Обработку производили 20 мл воды, органический слой отделяли, водный экстрагировали трижды 30 мл хлористого метилена. Объединенные экстракты сушили на MgSO_4 , упаривали и вакуумировали. Остаток, содержащий альдегид **8**, растворяли в 10 мл абсолютного ТНФ и прикапывали к суспензии 0.12 г (3 ммоль) NaN (60% суспензия в минеральном масле) и 0,61 г (3.5 ммоль) фосфоната уксуснометилового эфира в 15 мл абсолютного ТНФ в атмосфере аргона при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученную смесь перемешивали 1 ч, обрабатывали 10 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Раствор фильтровали на фильтре Шотта, растворитель упаривали, водный слой экстрагировали трижды 20 мл этилацетата. Органическую часть сушили над MgSO_4 , этилацетат упаривали. Индивидуальные продукты (*E*)-**24** и (*Z*)-**24** выделены колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1.

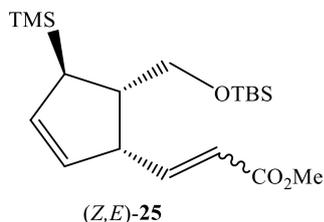


Соединение (*E*)-**24**. Выход 0.26 г (72%). Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20} -219.3$ (c 1.2, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3047, 2947, 2857, 1734, 1717, 1260, 1100, 859, 774. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.03 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.88 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.90 дт (1H, H^5 , J 1.7, 4.3 Гц), 2.95-3.01 м (1H, H^2), 3.14 тд (1H, H^1 , J 4.3, 9.1 Гц), 3.58 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 2.2, 6.8 Гц), 3.58 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 2.7, 15.1 Гц), 3.65 с (3H, CH_3), 5.56 дт (1H, H^4 , J 2.2, 5.7 Гц), 5.77 дт (1H, H^3 , J 2.5, 5.8 Гц), 5.83 дд (1H, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, J 0.5, 15.5 Гц), 7.04 дд (1H,

$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, J 10.0, 15.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.29 ((CH_3) $_2\text{Si}$), -2.66 ((CH_3) $_3\text{Si}$), 18.73 ((CH_3) $_3\text{C}$), 26.26 (($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3\text{C}$), 42.20 (C^5), 45.78 (C^1), 51.37 (C^2), 53.81 (CH_3), 63.72 (CH_2O), 120.67 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$), 129.07 (C^3), 132.91 (C^4), 151.76 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 167.10 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 61.73; Н, 9.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}_2$ Вычислено, %: С, 61.85; Н, 9.77. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 369 (100) $[\text{MH}]^+$.

Соединение (Z)-**24**. Выход 0.03 г (8%). Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.45. $[\alpha]_D^{20}$ -42.0 (c 1.12, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2857, 1725, 1638, 1249, 1172, 838, 775. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 с (9H, (CH_3) $_3\text{Si}$), 0.04 с (6H, (CH_3) $_2\text{Si}$), 0.87 с (9H, (CH_3) $_3\text{C}$), 6.37 т (1H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, J 11.2 Гц), 5.76 дт (1H, H^3 , J 2.4, 5.6 Гц), 1.79 дт (1H, H^5 , J 2.1, 4.7 Гц), 2.95-3.02 м (1H, H^2), 3.58 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.8, 10.0 Гц), 3.61 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 5.8, 10.0 Гц), 3.66 с (3H, CH_3), 4.40 тдд (1H, H^1 , J 0.7, 4.6, 8.8 Гц), 5.61 дт (1H, H^4 , J 2.3, 5.6 Гц), 5.72 дд (1H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$, J 0.7, 11.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.24((CH_3) $_2\text{Si}$), -2.72 ((CH_3) $_3\text{Si}$), 18.72 ((CH_3) $_3\text{C}$), 26.22 (($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3\text{C}$), 40.67 (C^5), 43.30 (C^1), 51.13 (C^2), 53.43 (CH_3), 63.98 (CH_2O), 118.46 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$), 129.62 (C^3), 132.79 (C^4), 153.19 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 167.03 ($\text{C}=\text{O}$).

Найдено, %: С, 61.65; Н, 9.58. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}_2$ Вычислено, %: С, 61.85; Н, 9.77. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 369 (100) $[\text{MH}]^+$.

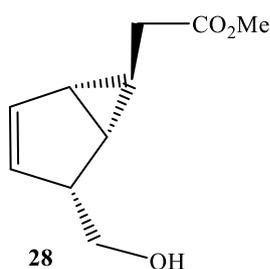


Соединение (E)-**25**. Выход 0.3 г (68%). Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20}$ -95.5 (c 1.33, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2953, 2857, 1727, 1652, 1249, 1166, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 с (9H, (CH_3) $_3\text{Si}$), 0.02 с (6H, (CH_3) $_2\text{Si}$), 0.87 с (9H, (CH_3) $_3\text{C}$), 1.88 ддд (1H, H^4 , J 2.5, 5.0, 7.4 Гц), 2.61 дтд (1H, H^5 , J 5.0, 6.1, 7.5 Гц), 3.48 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.1, 17.5 Гц), 3.51 т (1H, H^1 , J 8.2 Гц), 3.52 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 7.5, 17.5 Гц), 3.65 с (3H, CH_3), 5.47 дт (1H, H^3 , J 5.0, 5.6 Гц), 5.81 д (1H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$, J 15.7 Гц), 5.83 дд (1H, H^2 , J 2.5, 5.6 Гц), 7.07 дд (1H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$, J 8.2, 15.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -4.70 ((CH_3) $_2\text{Si}$), -2.13 ((CH_3) $_3\text{Si}$), 19.39 ((CH_3) $_3\text{C}$), 26.92 (($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3\text{C}$), 39.08 (C^4), 47.80 (C^5), 51.69 (C^1), 52.01 (CH_3), 63.17 (CH_2O), 122.01 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HCO}_2\text{Me}$), 128.98 (C^3), 135.41 (C^2), 150.91 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 166.01 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С,

61.49; Н, 9.47. $C_{19}H_{36}O_3Si_2$ Вычислено, %: С, 61.85; Н, 9.77. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 369 (100) $[MH]^+$.

Соединение (*Z*)-**25**. Выход 0.03 г (7%). Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.45. $[\alpha]_D^{20}$ -54.9 (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3046, 2953, 2856, 1724, 1637, 1248, 1170, 840, 775. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.01 с (9H, $(CH_3)_3Si$), 0.02 с (6H, $(CH_3)_2Si$), 0.86 с (9H, $(CH_3)_3C$), 2.0 ддд (1H, H^4 , J 2.2, 4.0, 5.0 Гц), 2.66 дддд (1H, H^5 , J 4.0, 6.0, 7.2, 10.6 Гц), 3.48 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-O$, J 1.2, 9.8 Гц), 3.58 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-O$, J 6.0, 9.8 Гц), 3.66 с (3H, CH_3), 4.64 тд (1H, H^1 , J 2.2, 10.6 Гц), 5.36 дт (1H, H^3 , J 2.2, 5.6 Гц), 5.79 дд (1H, H^3 , J 2.5, 5.6 Гц), 5.80 дд (1H, $CH=CHCO_2Me$, J 2.2, 11.5 Гц), 6.28 дд (1H, $CH=CHCO_2Me$, J 10.6, 11.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -4.60 ($(CH_3)_2Si$), -2.03 ($(CH_3)_3Si$), 19.41 ($(CH_3)_3C$), 26.92 ($(CH_3)_3C$), 39.26 (C^4), 48.0 (C^5), 48.02 (C^1), 51.85 (CH_3), 64.92 (CH_2O), 120.61 ($CH=CHCO_2Me$), 130.29 (C^2), 134.66 (C^3), 151.91 ($CH=CHCO_2Me$), 167.53 ($C=O$). Найдено, %: С, 61.54; Н, 9.62. $C_{19}H_{36}O_3Si_2$ Вычислено, %: С, 61.85; Н, 9.77. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 369 (100) $[MH]^+$.

Метил-((1*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-4-(гидроксиметил)бицикло(3.1.0)гекс-2-ен-6-ил)ацетат (28). К перемешиваемому раствору 0.24 г (0.65 ммоль) смеси соединений (*Z,E*)-**24** (*Z:E*=1:9) в 25 мл свежеперегнанного ТНФ при комнатной температуре добавляли 1.0 мл (1 ммоль) 1*M* раствора ТВАФ в ТНФ. Реакцию



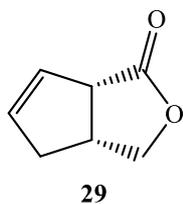
контролировали методом ТСХ (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) и после перемешивания в течение 6 ч реакционную массу упаривали при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 в системе петролейный эфир/этилацетат (1:1) с выделением **28**.

Выход 0.09 г (81%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3; $[\alpha]_D^{20}$ -182.0 (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3444, 2952, 2873, 1738, 1437, 1346, 1201, 1026, 739. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.71 дддд (1H, H^6 , J 4.5, 6.5, 10.5, 17.6 Гц), 1.48 ддд (1H, H^5 , J 3.4, 6.5, 10.5 Гц), 1.76 д (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-CO$, J 10.6 Гц), 1.80 ддт (1H, H^1 , J 2.0, 10.5, 17.6 Гц), 2.80 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-CO$, J 4.4, 17.6 Гц), 2.90-3.10 уш.с (1H, OH), 3.38 ддт (1H, H^4 , J 2.0, 5.1, 10.3

Гц), 3.43 т (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, 2J 10.3, 3J 10.3 Гц), 3.68 с (3H, OCH_3), 3.75 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, J 5.1, 10.3 Гц), 5.19 дт (1H, H^3 , J 2.0, 5.5 Гц), 5.89 дт (1H, H^2 , J 2.0, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.75 (C^6), 24.80 (C^5), 30.48 (C^1), 36.07 (CH_2CO), 49.87 (C^4), 52.02 (OCH_3), 64.29 (CH_2O), 129.69 (C^2), 134.52 (C^3), 174.55 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 65.68; Н, 7.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Вычислено, %: С, 65.86; Н, 7.69. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 205 (100) $[\text{MNa}]^+$.

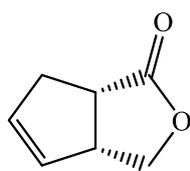
(3aR,6aS)-3,3a,4,6a-Тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-он (29) и (3aR,6aS)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-он (30). По методике, аналогичной для получения соединения **28** из 100 мг (0.5 ммоль) лактона **1** получили 56 мг (90%) неразделимой смеси продуктов **29** и **30**.

R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.6. ИК-спектр, ν , см^{-1} (жидкая пленка): 3054, 2925, 2856, 1758, 1444, 1376, 1174, 1138, 1060, 989, 927, 790, 676. Найдено, %: С, 67.56; Н, 6.24. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ Вычислено, %: С, 67.76; Н, 6.45. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %) 125 (100) $[\text{MH}]^+$.



29

Соединение **29**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.33 д (1H, $\text{H}^{4\alpha}$, J 5.5 Гц), 2.68-2.78 м (1H, $\text{H}^{4\beta}$), 3.25 квинт (1H, $\text{H}^{3\alpha}$, J 8.3 Гц), 3.63-3.67 м (1H, $\text{H}^{6\alpha}$), 3.87 дд (1H, $\text{H}^{3\alpha}$, J 7.2, 9.0 Гц), 4.57 т (1H, $\text{H}^{3\beta}$, J 9.0 Гц), 5.74-5.76 м (1H, H^5), 5.87-5.91 м (1H, H^6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 37.13 (C^4), 39.08 ($\text{C}^{3\alpha}$), 52.53 ($\text{C}^{6\alpha}$), 74.28 (C^3), 126.33 (C^6), 132.68 (C^5), 176.95 ($\text{C}=\text{O}$).

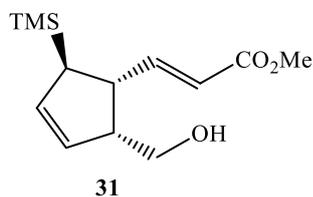


30

Соединение **30**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.67-2.86 м (2H, H^6), 3.14 тд (1H, $\text{H}^{3\alpha}$, J 2.4, 7.5 Гц), 3.54-3.65 м (1H, $\text{H}^{6\alpha}$), 4.24 дд (1H, $\text{H}^{3\alpha}$, J 1.6, 9.3 Гц), 4.43 дд (1H, $\text{H}^{3\beta}$, J 7.1, 9.3 Гц), 5.63-5.69 м (1H, H^5), 5.87-5.91 м (1H, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.48 (C^6), 41.62 ($\text{C}^{3\alpha}$), 46.37 ($\text{C}^{6\alpha}$), 71.98 (C^3), 130.53 (C^5), 132.37 (C^4), 180.84 ($\text{C}=\text{O}$).

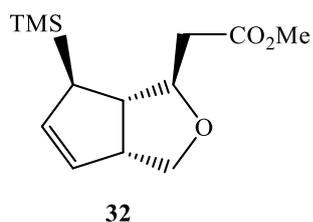
Метил-(2E)-3-((1R,2R,5R)-2-гидроксиметил-5-(триметилсилил)-циклопент-3-ен-1-ил)проп-2-еноат (31). К перемешиваемому раствору 0.37 г (1.0 ммоль) **24** в 25 мл метанола при комнатной температуре прибавляли 0.7 г ионообменной смолы Amberlyst15[®]. Реакцию контролировали методом ТСХ и после 20 ч перемешивания ионообменную смолу отделяли фильтрованием, остаток на фильтре промывали этилацетатом 3x15 мл. Фильтрат упаривали при

пониженном давлении, вакуумировали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂ системой петролейный эфир/этилацетат (1:1) с выделением спирта **31**.



Выход 0.23 г (89%). Светло-коричневая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат 3:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} -73.5$ (c 1.15, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3429, 3046, 2952, 2875, 1724, 1705, 1651, 1436, 1249, 838, 796. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.0 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.69 уш.с (1H, OH), 1.86 кв (1H, H⁵, J 2.5 Гц), 3.00-3.12 м (2H, H¹ и H²), 3.59 д (2H, CH₂-O, J 5.6 Гц), 3.71 с (3H, CH₃), 5.52 дд (1H, H⁴, J 2.5, 5.4 Гц), 5.78 дт (1H, H³, J 2.5, 5.4 Гц), 5.82 д (1H, CH=CHCO₂Me, J 15.5 Гц), 7.06 дд (1H, CH=CHCO₂Me, J 9.5, 15.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -2.88 ((CH₃)₃Si), 41.71 (C⁵), 45.02 (C¹), 51.40 (C²), 52.64 (CH₃), 62.82 (CH₂O), 120.24 (CH=CHCO₂Me), 133.30 (C⁴), 127.14 (C³), 150.81 (CH=CHCO₂Me), 166.91 (C=O). Найдено, %: C, 61.23; H, 8.55. C₁₃H₂₂O₃Si. Вычислено, %: C, 61.32; H, 8.65. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 255 (100) [MH]⁺.

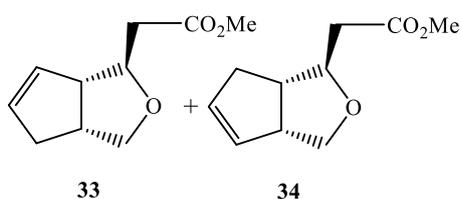
Метил-((3aR,6R,6aS)-6-триметилсилил-3,3a,6,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-ил)ацетат (32). По методике, аналогичной для получения соединения **28**, из 0.2 г (0.8 ммоль) спирта **31** за 15 мин получили 0.18 г (93%) эфира **32**.



Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.7. $[\alpha]_D^{20} -79$ (c 0.7, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 2955, 2899, 1737, 1731, 1438, 1250, 1175, 1095, 1037, 839, 796. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: -0.01 с (9H, (CH₃)₃Si), 1.82 уш.с (1H, H⁶), 2.32 т (1H, H^{6a}, J 8.1 Гц), 2.48 дд (1H, CH _{α} CH _{β} -CO, J 8.1, 15.1 Гц), 2.56 дд (1H, CH _{α} CH _{β} -CO, J 4.7, 15.1 Гц), 3.33-3.40 м (1H, H^{3a}), 3.56 дд (1H, H^{3 β} , J 4.8, 8.7 Гц), 3.63 с (3H, CH₃), 3.66 тд (1H, H¹, J 4.6, 6.5 Гц), 4.06 т (1H, H^{3a}, J 8.3 Гц), 5.49 дт (1H, H⁴, J 2.5, 5.5 Гц), 5.67 дт (1H, H⁵, J 2.9, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -4.16 ((CH₃)₃Si), 38.43 (C⁶), 38.65 (CH₂CO), 49.66 (C^{6a}), 50.67 (C^{3a}), 52.04 (CH₃), 72.55 (C³), 83.04 (C¹), 128.81 (C⁴), 131.47 (C⁵), 171.76 (C=O). Найдено, %: C,

61.15; Н, 8.44. $C_{13}H_{22}O_3Si$. Вычислено, %: С, 61.32; Н, 8.65. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 255 (100) $[MH]^+$.

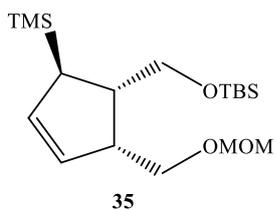
Метил-(3aR,6aS)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-илацетат (33) и метил-(3aR,6aS)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-илацетат (34). По методике, аналогичной для получения соединения **28**, из 0.15 г (0.6 ммоль) соединения **32** за 14 ч получили 0.1 г (88%) неразделимой 2:1:1-смеси (согласно 1H NMR) соединений **33**, **34** и неидентифицированного соединения в виде прозрачной вязкой жидкости.



R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.6. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3050, 2951, 2851, 1740, 1507, 1160, 1016, 695. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.05 квинт (0.7H, H^{6a} , J 2.3 Гц), 2.13 квинт (0.3H, $H^{3a'}$,

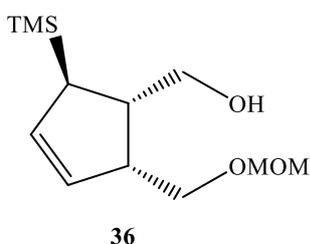
J 2.1 Гц), 2.15-2.23 м (2H, CH_2-O и $CH_2'-O$), 2.45-2.53 м (1H, $CH_\alpha H_\beta-CO$ и $CH_\alpha' H_\beta'-CO$), 2.54-2.60 м (1H, $CH_\alpha H_\beta-CO$ и $CH_\alpha' H_\beta'-CO$), 2.89-2.98 м (0.7H, H^{3a}), 3.04-3.09 м (0.3H, $H^{6a'}$), 3.19 дд (0.3H, $H^{3\beta'}$, J 7.6, 8.5 Гц), 3.41 дд (0.7H, $H^{3\beta}$, J 4.6, 10.1 Гц), 3.61 с (2.1H, CH_3), 3.63 с (0.9H, CH_3'), 3.70 тд (0.7H, H^l , J 5.7, 13.2 Гц), 3.88 тд (0.3H, $H^{l'}$, J 4.6, 8.8 Гц), 4.02 т (0.7H, H^{3a} , J 9.8 Гц), 4.05 т (0.3H, $H^{3a'}$, J 8.3 Гц), 5.60-5.68 м (2H, H^5 , H^6 , $H^{4'}$, $H^{5'}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 36.0 (C^4), 36.45 ($C^{6'}$), 38.96 (CH_2CO), 39.44 (CH_2CO), 170.95 ($C=O$), 47.10 ($C^{6a'}$), 50.65 (C^{3a}), 50.73 (CH_3'), 52.14 (CH_3), 54.29 ($C^{3a'}$), 57.79 (C^{6a}), 74.04 (C^3), 74.76 ($C^{3'}$), 80.62 ($C^{1'}$), 82.49 (C^1), 129.62 ($C^{5'}$), 129.84 (C^5), 131.61 (C^6), 132.26 ($C^{4'}$), 171.15 ($C'=O$). Найдено, %: С, 65.66; Н, 7.41. $C_{10}H_{14}O_3$ Вычислено, %: С, 65.93; Н, 7.69. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 183 (100%) $[MH]^+$.

((1S,2R,5R)-2-(((Метоксиметокси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метокси)трет-бутил(диметил)силан (35). К раствору, содержащему 0.30 г (0.95 ммоль) спирта **25**, 1.0 мл (5.7 ммоль) DIPEA в 20 мл DCM прикапали при 0 °С 0.22 мл (2.85 ммоль) хлорметилметилового эфира в 10 мл DCM. Реакцию контролировали методом ТСХ в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1. По прошествии 3 ч растворитель упарили, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 60:1 с выделением MOM-эфира **35**.



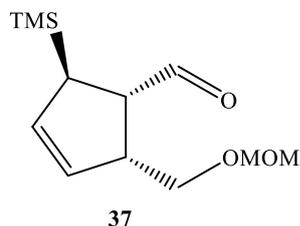
Выход 0.33 г (96%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 60:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +85.5$ (с 1.025, CH_2Cl_2); ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2955, 2857, 1471, 1253, 1073, 1051, 836, 781. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, *acetone-d*₆), δ , м.д.: 0.06 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.02 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.91 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.95 квинт (1H, H^5 , J 2.7 Гц), 2.47 дтд (1H, H^1 , J 14.5, 6.2, 3.0 Гц), 3.30 с (3H, CH_3O), 2.97-3.02 м (1H, H^2), 3.47 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 9.7, 8.1 Гц), 3.51 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 9.3, 6.9 Гц), 3.67 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.4, 7.1 Гц), 3.71 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.5, 6.1 Гц), 4.58 с (2H, OCH_2O), 5.53 дт (1H, H^3 , J 5.7, 2.7 Гц), 5.72 дт (1H, H^4 , J 5.7, 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, *acetone-d*₆), δ , м.д.: -5.20 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -2.65 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18.76 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 26.31 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 39.50 (C^5), 44.52 (C^1), 48.77 (C^2), 55.16 (CH_3O), 64.16 (CH_2OSi), 68.67 (CH_2OMOM), 97.21 (OCH_2O), 129.02 (C^3), 132.82 (C^4). Найдено, %: С, 60.01; Н, 10.37. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Si}_2$ Вычислено, %: С, 60.22; Н, 10.59; Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 359 (100) $[\text{MH}]^+$.

((1S,2R,5R)-2-((Метоксиметокси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)метанол (36). По методике, аналогичной получению **28**, из 0.25 г (0.7 ммоль) соединения **35**, за 6 ч получили 0.16 г (95%) продукта **36**.



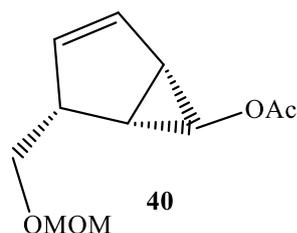
Прозрачное вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20} +13$ (с 0.9, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3363, 2953, 2892, 1249, 1152, 1043, 839. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.79 квинт (1H, H^5 , J 2.4 Гц), 2.51 дтд (1H, H^1 , J 13.8, 8.9, 2.4 Гц), 3.03-3.07 м (1H, H^2), 3.35 уш.с (4H, CH_3O , OH), 3.46 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, J 11.0, 6.0 Гц), 3.52 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$, J 10.1, 5.7 Гц), 3.66 т (2H, $\text{CH}_2\text{-OMOM}$, J 8.3 Гц), 4.62 с (2H, OCH_2O), 5.49 дт (1H, H^3 , J 4.6, 2.2 Гц), 5.71 дт (1H, H^4 , J 4.9, 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -2.80 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 38.04 (C^5), 44.77 (C^1), 48.36 (C^2), 55.39 (CH_3O), 63.26 (CH_2OSi), 67.98 (CH_2OMOM), 96.98 (OCH_2O), 128.48 (C^3), 133.14 (C^4). Найдено, %: С, 58.87, Н, 9.58. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.02; Н, 9.84%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 245 (100) $[\text{MH}]^+$.

(1*S*,2*R*,5*R*)-2-((Метоксиметокси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-карбальдегид (37). По методике, аналогичной для получения **8** и **9**, 0.29 г (1.2 ммоль) спирта **36** трансформировали в 0.26 г альдегида **37** с выходом 90%.



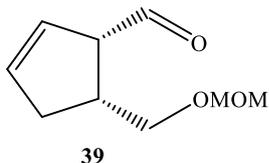
Прозрачное светло-желтое вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} -89$ (c 0.85, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3048, 2952, 2886, 2358, 1718, 1470, 1250, 1152, 1109, 1043, 839. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{acetone-}d_6$), δ , м.д.: 0.01 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.42 дт (1H, H^5 , J 7.8, 2.7 Гц), 3.02 ддд (1H, H^2 , J 9.2, 4.9, 3.4 Гц), 3.27 с (3H, CH_3O), 3.33-3.38 м (1H, H^1), 3.51 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.8, 7.2 Гц), 3.55 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.8, 6.3 Гц), 4.62 дд (2H, OCH_2O , J 9.4, 6.5 Гц), 5.53 дт (1H, H^3 , J 5.4, 2.3 Гц), 5.78 дт (1H, H^4 , J 5.5, 2.3 Гц), 9.71 д (1H, HC=O , J 3.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, $\text{acetone-}d_6$), δ , м.д.: -3.01 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 35.34 (C^5), 50.51 (C^2), 54.52 (C^1), 55.41 (CH_3O), 67.69 (CH_2OMOM), 97.17 (OCH_2O), 128.67 (C^3), 133.34 (C^4), 202.19 (C=O). Найдено, %: С, 59.41; Н, 8.86. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.50; Н, 9.09. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 243 (100) $[\text{MH}]^+$.

(1*S*,4*R*,5*R*,6*S*)-4-((Метоксиметокси)метил)бицикло(3.1.0)гекс-2-ен-6-ил ацетат (40) и (1*S*,5*R*)-5-((метоксиметокси)метил)циклопент-2-ен-1-карбальдегид (39). По методике, аналогичной получению **28**, из 0.31 г (1.3 ммоль) альдегида **36** в течение 30 мин получили смесь соединений **38** и **39**. К этой смеси, после обработки реакционной массы, прилили 3 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида, перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре (контроль реакции ТСХ). Получившийся раствор упарили и откачали. Очисткой продуктов на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) получили индивидуальные соединения **39** и **40**.



Соединение **40**. Выход 0.21 г (78%). Светлое, желтое, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.2. $[\alpha]_D^{20} +34.0$ (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2918, 1750, 1369, 1229, 1151, 1111, 1043, 918, 736. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{acetone-}d_6$), δ , м.д.: 1.76 т (1H, H^5 , J 7.0 Гц), 1.95 с (3H, $\text{CH}_3\text{OC=O}$),

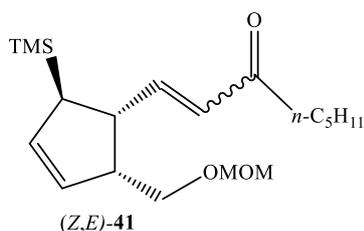
2.16 дд (1H, H^l, *J* 6.6, 0.9 Гц), 3.29 с (3H, OCH₃), 3.36 кварт (1H, H⁶, *J* 7.4 Гц), 3.46 с (1H, H⁴), 3.50 дд (1H, CH_αH_β-ОМОМ, *J* 9.7, 7.2 Гц), 3.63 дд (1H, CH_αH_β-ОМОМ, *J* 9.1, 7.9 Гц), 4.60 дд (2H, OCH₂O, *J* 13.7, 6.6 Гц), 5.46 дт (1H, H², *J* 5.5, 2.0 Гц), 5.82 дт (1H, H³, *J* 5.2, 1.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (125.77 МГц, *acetone-d*₆), δ, м.д.: 19.76 (CH₃OC=O), 22.87 (C¹), 30.03 (C⁵), 48.11 (C⁶), 54.16 (CH₃O), 56.47 (C⁴), 69.03 (CH₂ОМОМ), 96.19 (ОСН₂О), 130.65 (C³), 132.45 (C²), 171.00 (C=O). Найдено, %: С, 62.00; Н, 7.36. C₁₁H₁₆O₄. Вычислено, %: С, 62.21; Н, 7.54%. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 213 (100) [МН]⁺.



Соединение **39**. Выход 0.02 г (8%). Светлое, желтое, вязкое масло. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20} -79$ (*c* 0.8, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2929, 1724, 1151, 1110, 1040, 918. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, *acetone-d*₆), δ, м.д.: 2.51-2.59 м (1H, H^{4β}), 2.64-2.71 м (1H, H^{4α}), 2.94 дтд (1H, H⁵, *J* 9.3, 5.0, 1.6 Гц), 3.22-3.27 м (1H, H^l), 3.29 с (3H, CH₃O), 3.43 дд (1H, CH_αH_β-ОМОМ, *J* 9.3, 7.4 Гц), 3.57 дд (1H, CH_αH_β-ОМОМ, *J* 9.4, 5.9 Гц), 4.60 с (2H, OCH₂O), 5.63 дт (1H, H³, *J* 5.7, 2.3 Гц), 5.74 дт (1H, H², *J* 5.7, 2.2 Гц), 9.69 д (1H, HC=O, *J* 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (125.77 МГц, *acetone-d*₆), δ, м.д.: 201.70 (C=O), 31.67 (C⁴), 46.99 (C⁵), 52.90 (C¹), 54.27 (CH₃O), 70.13 (CH₂ОМОМ), 96.14 (ОСН₂О), 130.27 (C³), 133.33 (C²). Найдено, %: С, 63.24, Н, 8.07. C₉H₁₄O₃. Вычислено, %: С, 63.45, Н, 8.23%. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 173 (100) [МН]⁺.

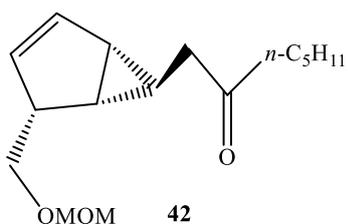
(Z,E)-1-((1R,2R,5R)-2-((метоксиметокси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)окт-1-ен-3-он ((Z,E)-41). В тренированную колбу, снабженную капельной воронкой и продуваемую аргоном, залили 15 мл THF, добавили 0.12 г (3.0 ммоль) NaN и 0.73 г (3.5 ммоль) фосфоната **45**. К полученной суспензии прикапали при 0 °С 0.27 г (1.1 ммоль) соединения **37** в 10 мл сухого THF. По прошествии 6 ч (контроль реакции ТСХ) реакционную массу обработали 10 мл насыщенного раствора NH₄Cl, отделили осадок фильтрованием, растворитель упарили, водный слой экстрагировали 3x20 мл EtOAc. Очистку продукта проводили колоночной хроматографией на силикагеле в системе

петролейный эфир/этилацетат, 20:1. Получили 0.34 г (93%) неразделимой смеси *E*- и *Z*-изомеров **41** в соотношении 85:15 (согласно спектру ^1H ЯМР).



Прозрачное, светло-желтое, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} -93$ (c 1.3, CH_2Cl_2) для смеси *Z,E*-изомеров в соотношении 85:15. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2873, 1699, 1677, 1625, 1465, 1249, 1151, 1110, 1045, 838. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (для смеси изомеров): 0.03 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3'\text{Si}$), 0.90 т (3H, CH_3CH_2 , $\text{CH}_3'\text{CH}_2$, J 7.2 Гц), 1.25-1.36 м (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_2'\text{CH}_3$), 1.59-1.64 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2'\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.87 квинт (1H, H^5 , $\text{H}^{5'}$, J 2.7 Гц), 2.53 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2'\text{C}=\text{O}$, J 7.4 Гц), 3.07 тд (1H, H^2 , $\text{H}^{2'}$, J 9.8, 3.1 Гц), 3.09-3.14 м (1H, H^1 , $\text{H}^{1'}$), 3.34 с (2.55H, CH_3O), 3.36 с (0.45H, $\text{CH}_3'\text{O}$), 3.47 дд (2H, $\text{CH}_2\text{-OMOM}$, $\text{CH}_2'\text{-OMOM}$, J 6.8, 5.4 Гц), 4.58 дд (1.7H, OCH_2O , J 8.7, 6.5 Гц), 4.61-4.64 м (0.3H, $\text{OCH}_2'\text{O}$), 5.57 дт (0.85H, H^3 , J 5.6, 2.0 Гц), 5.63-5.68 м (0.15H, $\text{H}^{3'}$), 5.77 дт (0.85H, H^4 , J 5.4, 2.4 Гц), 5.79-5.84 м (0.15H, $\text{H}^{4'}$), 6.06 д (0.85H, $\text{HC}=\text{CHC}=\text{O}$, J 15.7 Гц), 6.13 д (0.15H, $\text{HC}=\text{CH}'\text{C}=\text{O}$, J 16.0 Гц), 6.85 дд (0.85H, $\text{HC}=\text{CHC}=\text{O}$, J 15.8, 9.7 Гц), 6.97 дд (0.15H, $\text{H}'\text{C}=\text{CHC}=\text{O}$, J 15.6, 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д., (для смеси изомеров): -2.86 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), -1.34 ($(\text{C}'\text{H}_3)_3\text{Si}$), 13.89 (CH_3CH_2), 22.44 (CH_2CH_3), 23.98 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 31.45 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.90 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 42.05 (C^5), 45.48 (C^1), 50.04 (C^2), 51.12 ($\text{C}^{2'}$), 55.26 (CH_3O), 68.20 (CH_2OMOM), 68.95 ($\text{C}'\text{H}_2\text{OMOM}$), 96.67 (OCH_2O), 127.62 ($\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$), 129.21 (C^4), 130.03 ($\text{C}^{4'}$), 132.42 (C^3), 133.56 ($\text{C}^{3'}$), 148.28 ($\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$), 148.91 ($\text{C}'\text{H}=\text{CHC}=\text{O}$), 201.05 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 67.15; Н, 9.84. $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С, 67.34; Н, 10.04%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 339 (100) $[\text{MH}]^+$.

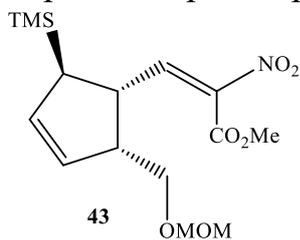
1-((1R,4R,5S,6S)-4-((Метоксиметокси)метил)бицикло(3.1.0)гекс-2-ен-6-ил)гептан-2-он (42). По методике, аналогичной получению **28**, из 0.15 г (0.44 ммоль) соединения (*Z,E*)-**41**, в течение 1 ч получен 0.1 г (87%) кетона **42**.



Прозрачное, светло-желтое, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +65$ (c 1.2, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3052, 2918, 2360, 1750, 1369, 1229, 1151, 1111, 1043, 918, 736. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.69 тт (1H, H^6 , J 7.0, 3.7 Гц), 0.89 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.2 Гц), 1.22-1.35 м (4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.43 тд (1H, H^5 , J 6.3, 3.7 Гц), 1.56 квинт (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, J 7.5 Гц), 1.71 дт (1H, H^1 , J 3.9, 2.2 Гц), 2.28 т (2H, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{O}$, J 6.4 Гц), 2.43 т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, J 7.4 Гц), 3.31-3.36 м (1H, H^4), 3.37 с (3H, OCH_3), 3.50 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.3, 7.0 Гц), 3.60 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OMOM}$, J 9.3, 7.9 Гц), 4.65 кварт (2H, OCH_2O , J 6.5 Гц), 5.31 д (1H, H^2 , J 5.6 Гц), 5.94 дт (1H, H^3 , J 5.6, 2.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.93 (CH_3CH_2), 21.59 (C^6), 22.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.38 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 24.29 (C^5), 30.65 (C^1), 31.42 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.36 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 45.77 ($\text{CHCH}_2\text{C}=\text{O}$), 47.74 (C^4), 55.15 (CH_3O), 69.84 (CH_2OMOM), 96.56 (OCH_2O), 130.02 (C^2), 134.81 (C^3), 210.36 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 71.93; Н, 9.52. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Вычислено, %: С, 72.07; Н, 9.76%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 267 (100) $[\text{MH}]^+$.

Метил-(*E*)-3-((1*R*,2*R*,5*R*)-2-((метоксиметокси)метил)-5-

(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)-2-нитроацетат (43). К раствору 0.2 г (0.8 ммоль) альдегида **37** и 0.29 г (2.4 ммоль) метил-2-нитроацетата в 15 мл сухого метанола добавили при +5 °С 0.36 г (4.0 ммоль) β -аланина. Реакционную массу перемешивали при той же температуре в течение 1 часа (контроль ТСХ), затем упаривали растворитель, остаток очищали колоночной хроматографией на

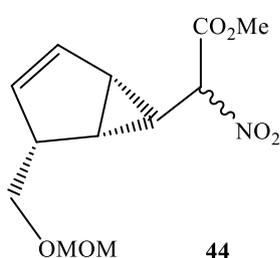


силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) с выделением продукта **43**.

Выход 0.23 г (85%). Прозрачное вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20} -71.1$ (c 1.1, CH_2Cl_2); ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2926, 1738, 1539, 1438, 1379, 1250, 1151, 1110, 1044, 840. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.02 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.87 квинт (1H, H^5 , J 2.5 Гц), 3.13-3.17 м (1H, H^1), 3.19 дд (1H, H^2 , J 8.0, 2.5 Гц), 3.34 с (3H, CH_3O), 3.51 дд (2H, $\text{CH}_2\text{-OMOM}$, J 9.9, 6.1 Гц), 3.84 с (3H, $\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}$), 4.57 дд (2H, OCH_2O , J 8.7, 6.7 Гц), 5.57 дт (1H, H^3 , J 5.6, 1.9 Гц), 5.76 дт (1H, H^4 , J 5.2, 2.3 Гц),

6.95 д (1H, HC=C, J 10.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -2.92 ((CH₃)₃Si), 40.98 (C⁵), 42.28 (C¹), 50.26 (C²), 53.21 (CH₃OCO), 55.32 (CH₃O), 67.64 (CH₂OMOM), 96.76 (OCH₂O), 127.31 (C⁴), 132.23 (C³), 141.88 (HC=CNO₂), 142.02 (NO₂C=CH), 159.36 (C=O). Спектр ЯМР ^{15}N (50.68 МГц, *d*-chloroform), δ , м.д.: 370.46 (NO₂). Найдено, %: С, 52.31; N, 3.84; H, 7.02. C₁₅H₂₅NO₆Si. Вычислено, %: С, 52.42; N, 4.08; H, 7.28%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 343 (100) [MH]⁺.

Метил-2-((1S,4R,5R,6S)-4-((метоксиметокси)метил)бицикло(3.1.0)гекс-2-ен-6-ил)-2-нитроацетат (44). По методике, аналогичной для **28**, из 0.17 г (0.5 ммоль) соединения **43**, в течение 5 мин получили 0.14 г (82%) нитропроизводного **44**.

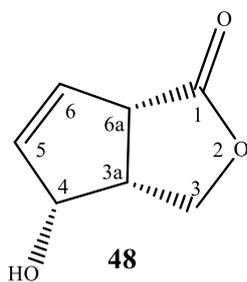


44

Прозрачное, светло-желтое, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.25. ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 2917, 1756, 1562, 1437, 1368, 1273, 1152, 1111, 1041, 919, 734. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.34 тт (1H, H⁶, J 10.8, 2.7 Гц), 1.83 тдт (1H, H⁵, J 6.6, 5.9, 3.5 Гц), 2.17 ддт (1H, H¹, J 12.5, 6.4, 1.9 Гц), 3.37 с (3H, OCH₃), 3.42 квинт (1H, H⁴, J 7.2 Гц), 3.56 дд (2H, CH₂-OMOM, J 7.2, 3.3 Гц), 3.84 с (1.5H, CH₃OC=O), 3.86 с (1.5H, C'H₃OC=O), 4.39 (0.5H, CH'NO₂, J 10.6 Гц), 4.43 (0.5H, CHNO₂, J 10.6 Гц), 4.64 кварт (2H, OCH₂O, J 6.6 Гц), 5.45 дд (1H, H², J 10.6, 5.6 Гц), 5.95 ддд (1H, H³, J 7.7, 5.3, 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 23.90 (C^{5'}), 24.22 (C⁵), 25.17 (C^{6'}), 25.42 (C⁶), 29.94 (C^{1'}), 30.49 (C¹), 47.72 (C^{4'}), 47.79 (C⁴), 53.57 (C'H₃OC=O), 53.69 (CH₃OC=O), 55.32 (C'H₃O), 55.34 (CH₃O), 69.02 (C'H₂OMOM), 69.18 (CH₂OMOM), 89.85 (CHNO₂), 90.29 (CHNO₂), 96.79 (OC'H₂O), 96.88 (OCH₂O), 131.34 (C^{2'}), 131.77 (C²), 133.08 (C^{3'}), 133.27 (C³), 164.20 (C'=O), 164.63 (C=O). Найдено, %: С, 52.90, Н, 6.14. C₁₂H₁₇NO₆. Вычислено, %: С, 53.08, Н, 6.23%. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 272 (100) [MH]⁺.

(3aR,4R,6aS)-4-Гидрокси-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-он (48). К охлажденному до 0 °С раствору 0.10 г (0.51 ммоль) **1** в 10 мл DCM добавили 0.18 г (1.02 ммоль) *m*-CPBA. Смесь перемешивали при данной температуре в течение 8-10 ч (контроль ТСХ), затем обрабатывали 3 мл насыщенного раствора Na₂S₂O₃ и 5 мл насыщенного раствора NaHCO₃.

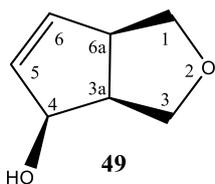
Полученный раствор перемешивали 1 ч, экстрагировали DCM (3×10 мл), экстракт сушили над MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 1:3.



Выход 0.06 г (85%). Прозрачная, маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:3) 0.3. $[\alpha]_D^{20} -162.4$ (c 1.0, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3423, 2976, 2920, 1759, 1477, 1379, 1186, 1097, 1020, 960. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.20-2.33 уш.с (1H, OH), 5.91-5.96 уш.с (2H, CH=CH), 3.29 кв.д (1H, H^{3a}, J 5.5, 8.8 Гц), 3.61 д (1H, H^{6a}, J 8.5 Гц), 4.38 т (1H, C³H _{α} H _{β} , J 9.1 Гц), 4.62 дд (1H, C³H _{α} H _{β} , J 5.3, 9.7 Гц), 5.02 д (1H, H⁴, J 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C идентичен описанному в (220). Найдено, %: С, 59.89; Н, 5.60, С₇H₈O₃. Вычислено, %: С, 59.99; Н, 5.75 %. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 141 (100) [MH]⁺.

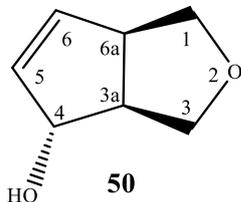
(3aS,4S,6aR)-3,3a,4,6a-Тетрагидро-1H-циклопента(c)фуран-4-ол (49) и (3aS,4R,6aR)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(c)фуран-4-ол (50).

Общая методика получения 49, 50. К раствору, составленному из 15 мл воды и 20 мл ацетона, охлажденному до 0 °С добавили 0.7 г (8.33 ммоль) NaHCO₃, перемешивали 20 мин, затем внесли 0.7 г (1.1 ммоль) Охоне® и перемешивали еще 15 мин. По прошествии указанного времени, в полученную суспензию влили одной порцией раствор 0.1 г (0.55 ммоль) соединения *ent*-12 в 5 мл ацетона. Температуру реакционной среды подняли до комнатной и вращали 3 часа (контроль ТСХ). Обработку реакции проводили 10 мл воды. Ацетон упарили, продукты экстрагировали EtOAc (3×10 мл). Очистка полученной смеси колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) привела к 3:2 смеси *cis*-/*trans*-изомерных спиртов 49 и 50.



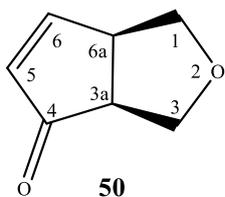
Соединение 49. Выход 0.03 г (42%). Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +5.5$ (c 1.025, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3395, 2922, 2849, 1733, 1370, 1243, 1194, 1124, 1085, 1060, 1031, 972, 913, 764, 747. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.91 кв.д (1H, H^{6a}, J 1.4, 7.8 Гц), 3.28 тд (1H, H^{3a}, J 2.3, 9.7), 3.44 дд (1H, C³H _{α} H _{β} , J 6.3, 9.3 Гц), 3.53 т (1H, C¹H _{α} H _{β} , J 7.6 Гц), 3.65 дд (1H, C¹H _{α} H _{β} , J 1.8,

8.8 Гц), 4.33 д (1H, C³H_αH_β, *J* 9.3 Гц), 4.76 д (1H, H⁴, *J* 7.8 Гц), 5.82 д (1H, H⁵, *J* 5.6 Гц), 5.85 дд (1H, H⁶, *J* 1.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 44.86, 50.76, 68.40, 72.25, 77.32, 134.96, 135.52. Найдено, %: С, 66.12, Н, 7.65, С₇Н₁₀О₂. Вычислено, %: С, 66.67, Н, 7.94. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 127 (100) [МН]⁺.



Соединение **50**. Выход 0,02 г (28%). Прозрачное, вязкое масло. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.2. $[\alpha]_D^{20} +4,5$ (*c* 0.966, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 3412, 2926, 2854, 1746, 1370, 1359, 1248, 1359, 1248, 1193, 1085, 1060, 1038, 973, 933, 913, 765, 749. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.69 тдд (1H, H^{3a}, *J* 1.4, 3.2, 7.4 Гц), 3.52 тт (1H, H^{6a}, *J* 2.0, 7.0 Гц), 3.61 дд (1H, C¹H_αH_β, *J* 6.8, 8.8 Гц), 3.68 дд (1H, C¹H_αH_β, *J* 2.0, 8.8 Гц), 3.76 дд (1H, C³H_αH_β, *J* 7.4, 9.3), 3.79 дд (1H, C³H_αH_β, *J* 3.2, 9.3), 4.63 дд (1H, H⁴, *J* 2.0, 3.3 Гц), 5.83 дд (1H, H⁵, *J* 1.8, 5.6 Гц), 5.86 дд (1H, H⁶, *J* 1.6, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 50.61, 52.26, 71.45, 73.39, 84.02, 133.75, 137.29. Найдено, %: С, 66.35; Н, 7.77, С₇Н₁₀О₂. Вычислено, %: С, 66.67, Н, 7.94%. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 127 (100) [МН]⁺.

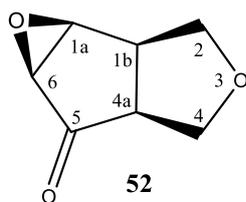
(3aS,6aR)-1,3,3a,6a-Тетрагидро-4H-циклопента(c)фуран-4-он (51). К охлажденному до 0 °С раствору 0.32 г (2.54 ммоль) смеси спиртов **49** и **50** в 30 мл DCM добавили 2.7 г (6.35 ммоль) реагента Десс-Мартина. Реакционную массу перемешивали при данной температуре в течение 3 ч (контроль ТСХ), затем обрабатывали растворами NaHCO₃ (5 мл) и Na₂S₂O₃ (5 мл). Полученную смесь перемешивали 1 ч, отделяли органический слой, экстрагировали DCM (3×10 мл), экстракт сушили над MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 3:1.



Выход 0.22 г (70%). Прозрачное, вязкое масло. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} -102.9$ (*c* 1.0, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2969, 2952, 2930, 2863, 1709, 1587, 1367, 1339, 1237, 1192, 1175, 1085, 1070, 1035, 997, 912, 865, 788, 768, 753. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.90 дд (1H, H^{3a}, *J* 6.3, 7.5 Гц), 3.55 м (1H, H^{6a}), 3.65 кварт (2H, C¹H_αH_β, *J* 8.3 Гц), 3.88 д (1H, C³H_αH_β, *J* 9.3 Гц), 4.13

д (1H, C³H_αH_β, *J* 9.3 Гц), 6.20 д (1H, H⁵, *J* 5.5 Гц), 7.58 дд (1H, H⁶, *J* 2.5, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 47.08, 49.59, 69.63, 71.03, 135.08, 164.91, 211.00. Найдено, %: С, 67.10, Н, 6.40, С₇Н₈О₂. Вычислено, %: С, 67.74, Н, 6.45%. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 125 (100) [МН]⁺.

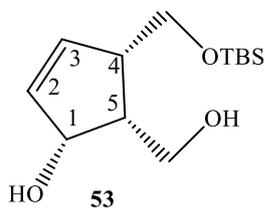
(1a*R*,1b*R*,4a*S*,5a*R*)-Гексагидро-5*H*-оксирено2',3':3,циклопента(1,2-с)фуран-5-он (52). К раствору 0.1 г (0.81 ммоль) **51** в 5 мл DCM добавили раствор ГПТБ (70 wt. % в воде, 0.11 мл, 0.81 ммоль) и 0.02 мл (0.13 ммоль) DBU. По прошествии 3 ч (контроль ТСХ), реакционную массу обрабатывали 1 мл 10% HCl и, затем, насыщенным раствором Na₂SO₃ (1 мл). Полученную смесь экстрагировали DCM (3×10 мл), экстракт сушили над MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 1:1.



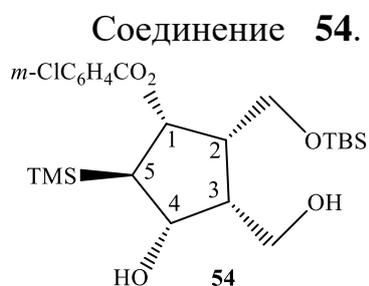
Выход 0,071 г (63%). Прозрачное, вязкое масло. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} -41$ (*c* 1.0, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2956, 2927, 2871, 1745, 1355, 1232, 1212, 1186, 1169, 1083, 1068, 1042, 1010, 965, 911, 838, 805, 767. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.78 т (1H, H^{1b}, *J* 7.2 Гц), 3.30 тд (1H, H^{4a}, *J* 3.1, 7.8 Гц), 3.48 д (1H, H^{5a}, *J* 2.1 Гц), 3.63 дд (1H, C⁴H_αH_β, *J* 6.4, 9.0 Гц), 3.78 дд (1H, C²H_αH_β, *J* 8.6, 9.6 Гц), 3.8 с (1H, H^{1a}), 3.97 дд (1H, C²H_αH_β, *J* 3.0, 9.8 Гц), 4.22 д (1H, C⁴H_αH_β, *J* 9.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 42.83, 48.56, 56.05, 58.96, 68.93, 71.67, 209.67. Найдено, %: С, 59.91; Н, 5.70, С₇Н₈О₃. Вычислено, %: С, 60.00; Н, 5.71%. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 147 (100) [МН]⁺.

(1*R*,4*S*,5*R*)-4-(трет-Бутил(диметил)силоксиметил)-5-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ол (53) и (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*,5*R*)-2-(трет-бутил(диметил)силоксиметил)-4-гидрокси-3-гидроксиметил-5-(триметилсилил)циклопентил-3-хлоробензоат (54). К охлажденному до 0 °С раствору 0.20 г (0.64 ммоль) **7** в 15 мл CH₂Cl₂ прикапали раствор 0.29 г (1.28 ммоль) *m*CPBA в 20 мл CH₂Cl₂. По прошествии 15 мин, реакционную массу нагрели до комнатной температуры и перемешивали 2 ч (контроль ТСХ). Обработку проводили 5 мл насыщенного раствора Na₂S₂O₃ и 5 мл насыщенного раствора

NaHCO₃. Полученную смесь перемешивали 1 ч, отделяли органический слой, экстрагировали DCM (3×15 мл), экстракт сушили над MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 1:1, с выделением смеси веществ **53** и **54**.



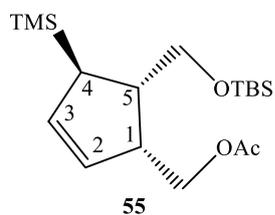
Соединение **53**. Выход 0.11 г (63%). Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.6. $[\alpha]_D^{20} -39.5$ (c 0.9, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3386, 2955, 2930, 1472, 1256, 1029, 838, 779. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.06 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.93 с (9H, (CH₃)₃C), 2.25-2.40 уш.с (1H, OH), 2.48 квинт (1H, H⁵, J 7.0 Гц), 2.81-2.86 м (1H, H⁴), 3.03-3.10 уш.с (1H, OH), 3.64 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OSi, J 3.1, 10.5 Гц), 3.69 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OSi, J 2.3, 10.5 Гц), 3.85 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 7.2, 11.3 Гц), 4.02 (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 8.3, 11.1 Гц), 4.54-4.62 уш.с (1H, H¹), 5.48 дд (1H, H³, J 2.3, 5.8 Гц), 6.11 дт (1H, H², J 1.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -5.53 ((CH₃)₂Si), 18.48 ((CH₃)₃C), 25.94 ((CH₃)₃C), 37.63 (C⁴), 47.10 (C⁵), 60.12 (CH₂OH), 60.68 (CH₂OSi), 74.85 (C¹), 135.22 (C²), 135.58 (C³). Найдено, %: С, 60.16; Н, 9.96, C₁₃H₂₆O₃Si. Вычислено, %: С, 60.34; Н, 10.05; Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 259 [MH]⁺.



Соединение **54**. Выход 0.09 г (29%). Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +8.0$ (c 0.77, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3347, 2954, 2929, 1721, 1291, 1255, 837, 749. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.01 с (9H, (CH₃)₃Si), 0.02 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.88 с (9H, (CH₃)₃C), 1.48 дд (1H, H⁵, J 3.4, 8.2 Гц), 2.20 м (1H, H³), 2.56 дддд (1H, H², J 3.6, 4.7, 6.4, 7.3 Гц), 3.67 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OSi, J 3.6, 11.0 Гц), 3.77 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OSi, J 4.7, 11.0 Гц), 3.90 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 5.8, 11.3 Гц), 4.00 дд (1H, CH _{α} H _{β} -OH, J 7.8, 11.3 Гц), 4.18 дд (1H, H⁴, J 3.4, 5.8 Гц), 5.23 дд (1H, H¹, J 7.1, 8.0 Гц), 7.40, 7.56, 7.90, 7.99 (4H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -5.69 ((CH₃)₂Si), -3.06 с ((CH₃)₃Si), 18.23 ((CH₃)₃C), 25.78 ((CH₃)₃C), 42.02 (C⁵), 44.67 (C²), 47.02 (C³), 59.34 (CH₂OSi), 60.37 (CH₂OH), 73.67 (C⁴), 77.84 (C¹), 134.66 (Ph), 133.24, 131.58, 129.81, 129.60, 127.70, 164.96 (C=O). Найдено, %: С, 56.55; Н, 7.87, C₂₃H₃₉O₅Si₂. Вычислено, %: С, 56.67; Н, 8.0. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 488 [MH]⁺.

((1R,4R,5S)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-

(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метил ацетат (55). К 0.22 г спирта **7** прилили 1 мл As_2O и 3 мл Pu . Смесь перемешивали 1 ч (контроль ТСХ), затем откачивали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1 с выделением ацетата **55**.

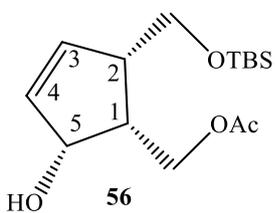


Выход 0.22 г (87%). Бесцветная маслоподобная жидкость.

R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.6. $[\alpha]_D^{20} +138.5$ (с 1.25, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2955, 2929, 2897, 2857, 1743, 1472, 1249, 1085, 836, 775, 736. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, *acetone-d_6*) δ , м.д.: 0.07 с (9H, $(CH_3)_3Si$), 0.11 с (6H, $(CH_3)_2Si$), 0.95 с (9H, $(CH_3)_3C$), 2.04 с (3H, CH_3CO), 1.92-1.96 м (1H, H^4), 2.50-2.58 м (1H, H^5), 3.03-3.12 м (1H, H^1), 3.57 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-O Si$, J 7.0, 9.8 Гц), 3.72 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-O Si$, J 6.9, 9.8 Гц), 4.10 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-OH$, J 8.1, 10.8 Гц, 1H), 4.32 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-OH$, J 6.5, 10.8 Гц), 5.55 дт (1H, H^2 , J 2.0, 5.7 Гц), 5.81 дт (1H, H^3 , J 2.5, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.11 ($(CH_3)_2Si$), -3.56 ($(CH_3)_3Si$), 17.92 ($(CH_3)_3C$), 20.05 (CH_3CO), 25.46 ($(CH_3)_3C$), 38.41 (C^4), 43.70 (C^5), 46.98 (C^1), 63.47 (CH_2OSi), 64.36 (CH_2OAc), 127.37 (C^2), 132.78 (C^3), 170.06 ($C=O$). Найдено, %, С, 60.19; Н, 9.96. $C_{18}H_{36}O_3Si_2$. Вычислено, %: С, 60.56; Н, 10.09. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 357 $[MH]^+$.

((1R,2S,5R)-2-(трет-Бутил(диметил)силоксиметил)-5-

гидроксициклопент-3-ен-1-ил)метил ацетат (56). По методике, аналогичной получению **53** и **54**, из 0.20 г (0.56 ммоль) аллилсилана **55** получали 0.13 г (75%) соединения **56**.



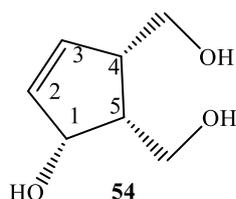
Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} -48.4$ (с 1.1, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3460, 2955, 2930, 2858, 1743, 1472, 1356, 1254, 1033, 838, 780. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.06 с (6H, $(CH_3)_2Si$), 0.86 с (9H, $(CH_3)_3C$), 2.07 с (3H, CH_3), 2.45 ддд (1H, H^1 , J 6.1, 7.7, 15.3 Гц), 2.78 тдд (1H, H^2 , J 2.4, 2.8, 6.7 Гц), 2.97 д (1H, OH, J 11.8 Гц), 3.59 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-O Si$, J 2.3, 10.6 Гц), 3.61 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-O Si$, J 2.4, 10.7 Гц), 4.28 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-OAc$, J 7.4, 11.1 Гц), 4.36 дд (1H, $CH_\alpha H_\beta-OAc$, J 6.5, 10.8 Гц), 4.43 ддд (1H, H^5 , J 2.6, 5.9,

11.8 Гц), 5.79 дд (1H, H³, *J* 2.8, 5.7 Гц), 6.08 ддд (1H, H⁴, *J* 2.0, 2.6, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: -5.56 ((CH₃)₂Si), 18.48 ((CH₃)₃C), 21.13 (CH₃CO), 25.86 ((CH₃)₃C), 43.49 (C¹), 46.97 (C²), 60.07 (CH₂OSi), 62.06 (CH₂OAc), 74.06 (C⁵), 135.06 (C³), 135.50 (C⁴), 171.21 (C=O). Найдено, %: С, 59.78; Н, 9.19. C₁₅H₂₈O₄Si. Вычислено, %: С, 59.90; Н, 9.32. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 301 [МН]⁺.

(1R,4S,5R)-4,5-бис(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ол (57).

Способ а. К раствору 0.10 г (0.21 ммоль) **54** в 25 мл THF добавляли 0.3 мл (0.3 ммоль) TBAF (1M раствор в THF). По прошествии 4 ч (контроль ТСХ) растворитель упаривали на вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ/метанол, 10:1) с выделением 0.03 г (89%) продукта **57**.

Способ б. К раствору 0.10 г (0.33 ммоль) **56** в 25 мл MeOH добавляли 0.2 г Dowex® (50WX4 200-400 (H)). По прошествии 6 ч (контроль ТСХ) смолы отделяли фильтрованием, осадок промывали этилацетатом (3x15 мл). Фильтрат

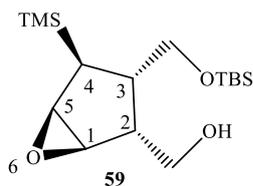


концентрировали в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ/метанол, 10:1) с выделением 0.04 г (84%) продукта.

Бесцветная маслообразная жидкость. R_f

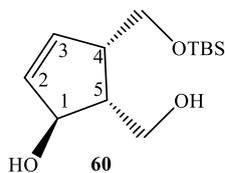
(хлороформ/метанол, 10:1) 0.25. $[\alpha]_D^{20} +8.0$ (*c* 1.04, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3327, 2923, 1437, 1069, 1010, 966, 753. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.43 квинт (1H, H⁵, *J* 7.3 Гц), 2.82-2.85 м (1H, C⁴H), 2.90-3.90 уш.с (3H, OH), 3.59-3.68 м (2H, C¹H₂O), 3.89 дд (1H, CH _{α} H _{β} O, *J* 6.5, 11.2 Гц), 3.97 дд (1H, CH _{α} H _{β} O, *J* 7.8, 11.0 Гц), 4.63 дд (1H, H¹, *J* 2.3, 6.1 Гц), 5.92 дд (1H, H³, *J* 2.7, 5.7 Гц), 6.07 дт (1H, H², *J* 2.0, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 46.00 (C⁵), 47.18 (C⁴), 59.41 (C¹H₂O), 60.11 (CH₂O), 75.16 (C¹), 134.95 (C²), 136.13 (C³). Найдено, %: С, 58.21; Н, 8.17, C₇H₁₂O₃. Вычислено, %: С, 58.33; Н, 8.33. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 145 [МН]⁺.

((1R,2R,3S,4S,5R)-3-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-((триметилсилил)-6-оксабицикло(3.1.0)гексан-2-ил)метанол (59). По методике, аналогичной получению **49** и **50**, из 0.3 г (0.96 ммоль) соединения **7** получили вещества **59** и **53**.



Выход 0.05 г (17%). Прозрачное, вязкое масло. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +40.0$ (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3445, 2954, 2929, 2898, 2857, 1471, 1250, 1099, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, *acetone-d6*), δ , м.д.: 0.07 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.11 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.25-1.30 (1H, H^4), 1.93-2.02 м (1H, H^3), 2.32-2.37 м (1H, H^2), 2.82 с (1H, OH), 3.45 дд (1H, H^1 , J 2.6, 16.4 Гц), 3.55-3.62 м (2H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, H^5), 3.64 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 9.0, 10.4 Гц), 3.76-3.84 м (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.12 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -2.08 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 17.81 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.33 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.95 (C^4), 40.94 (C^3), 44.59 (C^2), 58.45 (C^5), 59.20 (C^1), 59.55 (CH_2OH), 62.07 (CH_2OSi). Найдено, %: С, 57.92; Н, 10.02. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: С, 58.08; Н, 10.28. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 331 $[\text{MH}]^+$.

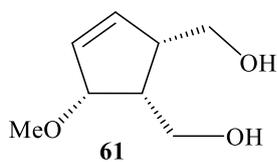
(1S,4S,5R)-4-(*tert*-Бутил(диметил)силилоксиметил)-5-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ол (60). К раствору 0.10 г (0.30 ммоль) **59** в 5 мл MeOH прикапали раствор 0.25 мл уксусной кислоты в 5 мл метанола. По прошествии 5-6 ч (контроль ТСХ), кислоту нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO_3 до pH=8. Растворитель упарили, продукты реакции экстрагировали EtOAc (3×15 мл). экстракт сушили над MgSO_4 и концентрировали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) с выделением продукта **60**.



Выход 0.07 г (88%). Бесцветная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} -107.0$ (c 0.6, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3318, 2955, 2928, 2856, 1471, 1255, 1095, 1051, 837, 777. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.11 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.94 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.90-2.60 уш.с (2H, OH), 2.35 квинт (1H, H^5 , J 7.0 Гц), 3.10 уш.с (1H, H^4), 3.56 т (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 10.4 Гц), 3.68 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 2.8, 10.7 Гц), 3.90-3.99 м (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.75 д (1H, H^1 , J 6.8 Гц), 5.79 с (1H, H^2), 5.93 д (1H, H^3 , J 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.53 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.22 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.84 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 49.12 (C^4), 53.46 (C^5), 61.31 (CH_2OH), 63.02 (CH_2OSi), 78.95 (C^1), 135.22 (C^3), 135.58 (C^2).

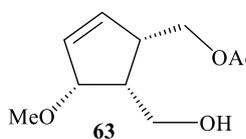
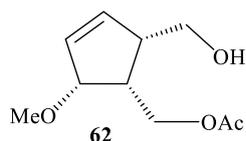
Найдено, %: С, 60.12; Н, 9.88. $C_{13}H_{26}O_3Si$. Вычислено, %: С, 60.34; Н, 10.05. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 259 $[MH]^+$.

((1R,2S,5R)-5-Метоксициклопент-3-ен-1,2-диил)диметанол (61). К перемешиваемому раствору 0.06 г (0.30 ммоль) диола **5** в 10 мл метанола добавили 0.33 г (0.60 ммоль) церийаммоний нитрата и 0.038 мл (0.30 ммоль) диметилмалоната и перемешивали 3 ч (контроль ТСХ). Реакцию обрабатывали 1 мл воды, экстрагировали 3x10 мл этилацетатом, растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 1:1.



Выход 0.029 г (62%). Бесцветная прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.48-2.50 м (1H, H^5), 2.60-2.90 холм (2H, 2OH), 3.05-3.20 м (1H, H^1), 3.40 с (3H, OMe), 3.57-3.63 м (1H, $CH_\alpha H_\beta OH$), 3.70-3.82 м (1H, $CH_\alpha H_\beta OH$), 3.85-4.02 м (2H, $C'H_2OH$), 4.34 д (1H, H^4 , J 5.1 Гц), 5.79-5.85 м (1H, H^2), 6.01-6.20 м (1H, H^3).

((1R,2S,5R)-2-(Гидроксиметил)-5-метоксициклопент-3-ен-1-ил)метил ацетат (62) ((1S,4R,5R)-5-(гидроксиметил)-4-метоксициклопент-2-ен-1-ил)метил ацетат (63). К перемешиваемому раствору 0.06 г (0.17 ммоль) ацетата **55** в 10 мл метанола добавили 0.232 г (0.425 ммоль) церийаммоний нитрата и 0.023 мл (0.20 ммоль) диметилмалоната и перемешивали 3 ч (контроль ТСХ). Реакцию обрабатывали 1 мл воды, экстрагировали 3x10 мл этилацетатом, растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 1:1 с выделением 2:1 смеси (согласно данным спектра ЯМР 1H) моноацетатов **62** и **63**.



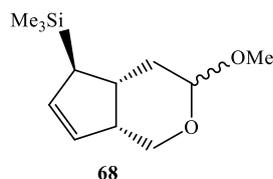
Выход 0.28 г (84%). Бесцветная прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.98 с (3H, $MeCO_2$), 2.07 с (3H, $Me'CO_2$), 2.41-2.56 м (1H, H^5), 2.56-2.69 м (1H, H^5), 2.83 с (6H, OMe, OMe'), 2.90-3.10 м (2H, H^1 , $H^{1'}$), 3.37-3.52 м (1H, H^4), 3.52-3.80 м (5H, CH_2OH , $C'H_2OH$, H^4), 3.92 т (1H, $CH_\alpha H_\beta OAc$, J 9.8 Гц), 4.04 т (1H, $C'H_\alpha H_\beta OAc$, J 9.8 Гц),

4.13-4.26 м (1H, CH_αH_βOAc), 4.26-4.36 м (1H, C'H_αH_βOAc), 5.43-5.58 м (2H, H², H^{2'}), 5.67-5.82 м (2H, H³, H^{3'}).

((1R,4R,5S)-5-(2-Метоксивинил)-4-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метанол (67) и ((4aR,5R,7aR)-3-метокси-1,3,4,4a,5,7a-гексагидроциклопента(с)пиран-5-ил)триметилсилан (68).

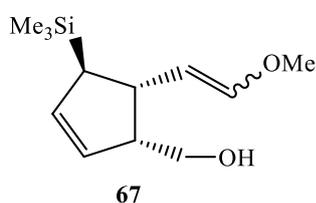
Способ а. К перемешиваемому раствору 0.87 г (2.54 ммоль) метоксиметилидентрифенилфосфоний хлорида в 20 мл абсолютного толуола, охлажденного до -78 °С, в атмосфере аргона добавляли 1.85 мл (2,22 ммоль) 1.2M раствора NaHMDS, поднимали температуру до комнатной и перемешивали 10 мин. Потом реакционную массу охлаждали до -78 °С и прикапывали раствор 0.2 г (1.01 ммоль) лактола **11** в 10 мл толуола. Далее температуру реакционной массы поднимали до комнатной, перемешивали 3 ч (контроль ТСХ) и прибавляли 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония и 10 мл воды. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали этилацетатом 3x20 мл. Объединенные экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 1:1) привела к 0.84 г (67%) соединения **68** в виде 1:1-смеси эпимеров по метоксигруппе и 0.28 г (23%) 7:1-смеси Z- и E-енолэфиров **67**.

Способ б. К перемешиваемому раствору 0.2 г (0.586 ммоль) енолэфира **67** в метаноле при комнатной температуре добавили по 0.2 г смол Dowex[®] (50WX4 200-400 (H)) и Amberlyst[®] (15 hydrogen form). По прошествии 4 ч (контроль ТСХ), смолы отделяли фильтрованием, остаток промывали 3x10 мл MeOH, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 1:1) с выделением 0.114 г (86%) метиллактола **68**.



Соединение 68. Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.5. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 3046, 2953, 2836, 1404, 1248, 1139, 1060, 864, 800. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: - 0.03 с (4.5H, (CH₃)₃Si), - 0.02 с (4.5H, (CH₃)₃Si'), 1.50-1.72 м (3H, 2H³, H⁵, 2H^{3'}, H^{5'}), 2.24-2.29 м (0.5H, H^{4a}), 2.51-2.56 м (0.5H, H^{4a'}), 2.56-

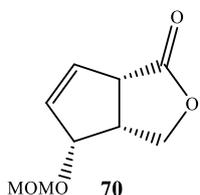
2.61 уш.с (0.5Н, H^{7a}), 2.75-2.81 м (0.5Н, H^{7a}), 3.36 с (1.5Н, CH₃-O), 3.37 с (0.5Н, CH₃-O'), 3.58 дд (0.5Н, CH_αH_β-O, J 2.2, 11.8 Гц), 3.68 дд (0.5Н, J 7.8, 11.7 Гц, CH_αH_β-O), 3.72 дд (0.5Н, CH_αH_β-O, J 6.6, 11.7 Гц), 3.90 дд (0.5Н, CH_αH_β-O', J 4.4, 11.8 Гц), 4.49 дд (1Н, H³, J 4.2, 8.7 Гц), 4.62 т (1Н, H^{3'}, J 3.5 Гц), 5.35 дт (0.5Н, H⁷, J 1.8, 5.7 Гц) 5.52 дт (0.5Н, H^{7'}, J 2.0, 5.6 Гц), 5.71-5.76 м (1Н, H⁶, H^{6'}). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: -2.93, -2.60 ((CH₃)₃), 32.39, 34.83 (C⁵), 33.46, 34.22 (C⁴), 43.01, 43.15 (C^{4a}), 44.00, 45.05 (C^{7a}), 54.92, 55.14 (CH₃O), 59.84, 62.83 (C¹), 97.99, 99.84 (C³), 126.55, 129.37 (C⁷), 133.49, 133.66 (C⁶). Найдено, %: С, 63.49; Н, 9.62. C₁₂H₂₂O₂Si. Вычислено, %: С, 63.67; Н, 9.80. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 227 (100) [МН]⁺.



Соединение **67**. Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.4. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 3428, 2954, 2929, 2857, 1472, 1361, 1256, 1095, 1042, 837, 776. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0.07 с (6Н, (CH₃)₂Si), 0.90 с (9Н, (CH₃)₃C), 2.40 квинт (1Н, H¹, J 7.1 Гц), 2.76-2.82 м (1Н, H²), 3.27 с (3Н, CH₃O), 3.31-3.35 м (1Н, OH), 3.59 дд (1Н, CH_αH_β-OSi, J 6.5, 9.7 Гц), 3.73 дд (1Н, CH_αH_β-OSi, J 7.6, 9.7 Гц), 3.76-3.84 м (2Н, CH₂-OH), 4.48 д.д (1Н, H⁵, J 2.3, 6.4 Гц), 4.59 д (1Н, O-CH_αH_β-O, J 6.6 Гц), 4.64 д (1Н, O-CH_αH_β-O, J 6.6 Гц), 6.02 дт (1Н, H³, J 1.5, 5.2 Гц), 6.07 дд (1Н, H⁴, J 2.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: -5.31 ((CH₃)₂Si), 18.76 ((CH₃)₃C), 26.25 ((CH₃)₃C), 48.11 (C¹), 49.48 (C²), 55.15 (CH₃O), 59.31 (CH₂OH), 65.83 (CH₂OSi), 82.41 (C⁵), 96.84 (O-CH₂-O), 133.47 (C⁴), 138.48 (C³). Найдено, %: С, 63.55; Н, 9.65. C₁₂H₂₂O₂Si. Вычислено, %: С, 63.67; Н, 9.80. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 227 (100) [МН]⁺.

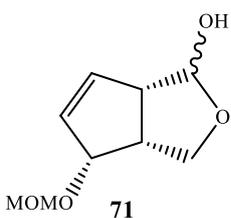
(3aR,4R,6aS)-4-(Метоксиметокси)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(с)фуран-1-он (70). К перемешиваемому раствору 1.5 г (0.01 моль) аллилового спирта **48** и 3.7 мл (0.02 моль) DIPEA в 50 мл абсолютного хлористого метилена при 0 °С в течении 30 минут прикапывали раствор 1.13 мл (0.015 моль) метоксиметилхлорида в 10 мл CH₂Cl₂. После этого температуру поднимали до комнатной и перемешивали еще 3 ч (контроль методом ТСХ). В реакционную массу добавляли 10 мл воды и отделяли органическую фазу. Водную часть экстрагировали 3x20 мл CH₂Cl₂, объединенные органические экстракты сушили

над безводным $MgSO_4$, растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 3:1) с получением продукта **70**.



Выход 1.75 г (95%). Прозрачная желтоватая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.45. $[\alpha]_D^{20} +130.0$ (c 1.06, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2948, 2825, 1756, 1377, 1212, 1182, 1151, 1108, 1042, 993, 926. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.33 с (3H, CH_3O), 3.48 ддд (1H, H^{3a} , J 6.5, 7.8, 15.9 Гц), 3.59 ддд (1H, H^{6a} , J 2.4, 4.1, 8.2 Гц), 4.33 т (1H, $CH_aH_\beta-O$, J 9.3 Гц), 4.41 дд (1H, $CH_aH_\beta-O$, J 6.4, 9.3 Гц), 4.68 с (2H, OCH_2O), 4.87 дд (1H, H^4 , J 1.5, 7.4 Гц), 5.82-5.85 м (1H, H^6), 5.98 дт (1H, H^5 , J 2.1, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 40.0 (C^{3a}), 50.74 (C^{6a}), 54.75 (CH_3O), 66.76 (C^3), 83.13 (C^4), 96.53 ($O-CH_2-O$), 128.40 (C^6), 134.97 (C^5), 175.86 ($C=O$). Найдено, %: С, 58.43; Н, 6.35. $C_9H_{12}O_4$ Вычислено, %: С, 58.69; Н, 6.52. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 185 (100) $[MH]^+$.

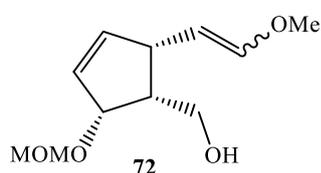
1(R,S)-(3aR,4R,6aS)-4-(метоксиметокси)-3,3a,4,6a-тетрагидро-1H-циклопента(c)фуран-1-ол (71). К перемешиваемому раствору 1.2 г (6.5 ммоль) соединения **70** в 50 мл абсолютного хлористого метилена в атмосфере аргона при $-70^\circ C$ по каплям прибавляли 2.4 г (16.4 ммоль) DIBAL в 20 мл хлористого метилена. После перемешивания в течение часа (контроль методом ТСХ) температуру поднимали до $0^\circ C$ и прибавляли 10 мл 1:1-смеси метанол-вода. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали хлористым метиленом 3x40 мл. Объединенные органические экстракты сушили над $MgSO_4$, упаривали и вакуумировали. Очистка колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 1:1) привела к соединению **71** в виде 3:1-смеси (согласно спектрам ЯМР 1H) *R*- и *S*-изомеров по гидроксильной группе.



Выход 1.1 г (92%). Прозрачное бесцветное маслообразное вещество. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.4. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (суспензия в нуйоле): 3409, 2932, 2893, 1372, 1216, 1150, 1042, 955, 796. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.87 уш.с (1H, OH, OH'), 3.09-3.17 м (2H, C^{3a} , C^{6a} , $C^{3a'}$, $C^{6a'}$), 3.31 с (2.25H, CH_3-O), 3.32 с (0.75H, CH_3-O'),

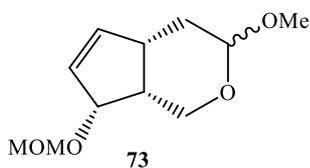
3.87-3.93 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}'$), 4.12-4.18 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}'$), 4.62-4.88 м (3H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$, H^3 , $\text{O-CH}_2\text{-O}'$, $\text{H}^{3'}$), 5.21-5.24 м (1H, H^4 , $\text{H}^{4'}$), 5.73-5.80 м (2H, H^5 , H^6 , $\text{H}^{5'}$, $\text{H}^{6'}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 42.33, 4.20 (C^{3a}), 54.47, 54.75 (CH_3O), 58.27, 58.33 (C^{6a}), 64.41, 65.51 (C^3), 83.29, 83.84 (C^4), 91.42, 92.85 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 101.15, 101.19 (C^1), 132.01, 132.17 (C^5), 133.58, 133.83 (C^6). Найдено, %: С, 57.84; Н, 7.36. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ Вычислено, %: С, 58.06; Н, 7.52. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 187 (100) $[\text{MH}]^+$.

((1R,2R,5R)-2-((Z,E)-2-Метоксивинил)-5-(метоксиметокси)циклопент-3-ен-1-ил)метанол (72) и (4aS,7R,7aR)-3-метокси-7-(метоксиметокси)-1,3,4,4a,7,7a-гексагидроциклопента(c)пиран (73). К перемешиваемому раствору 1.83 г (5.36 ммоль) метоксиметилидентрифенилфосфоний хлорида в 40 мл абсолютного толуола, охлажденного до -70°C , в атмосфере аргона добавляли 4.8 мл 1M раствора NaHMDS и поднимали температуру до комнатной. Потом реакционную массу охлаждали до -70°C и прикапывали раствор 0.5 г (2.7 ммоль) лактола **71** в 10 мл толуола. Далее температуру реакционной массы вновь поднимали до комнатной и прибавляли 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали этилацетатом 3x20 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) привела к соединениям **72** (в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 3:1, согласно спектрам ЯМР ^1H) и 0.26 г (45%) **73** (в виде 2:1-смеси изомеров по метоксигруппе, согласно данным ЯМР ^1H).



Соединение **72**. Выход 0.26 г (45%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.35. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3421, 2933, 2831, 1649, 1207, 1151, 1097, 1040, 942, 921. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.25-2.35 м (1H, C^1 , C^1'), 2.8 с (0.75H, OH), 3.10-3.15 м (1H, C^2 , C^2'), 3.24 т (0.75H, H^5 , J 5.2 Гц), 3.29 с (3.25H, CH_3OCH_2 , $\text{H}^{5'}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2'$), 3.44 с (2.25H, CH_3), 3.47 с (0.75H, CH_3'), 3.53-3.60 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}'$), 3.67-3.75 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}'$), 4.45-4.54 м (1H, $\text{CH}=\text{CHOMe}$, $\text{CH}=\text{CHOMe}'$), 4.58-4.64 м (1H, O-

CH_αH_β-O, O-CH_αH_β-O), 4.65-4.69 м (1H, O-CH_αH_β-O, O-CH_αH_β-O), 5.73-5.77 м (0.25H, H³), 5.81-5.85 м (0.25H, H⁴), 5.90 дд (0.75H, H³, *J* 2.7, 5.7 Гц), 5.92-5.96 м (0.75H, H⁴), 6.35 дд (1H, CH=CHOMe, CH=CHOMe', *J* 2.8, 12.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 40.68, 44.93 (C²), 47.96, 48.04 (C¹), 54.26, 55.11 (CH₃-O-CH₂), 54.83, 58.91 (CH₃-OCH), 59.08, 59.20 (CH₂O), 81.15, 81.26 (C⁴), 96.00, 96.03 (O-CH₂-O), 102.82, 106.28 (CH=CHOMe), 130.77, 130.90 (C⁴), 139.08, 139.53 (C³), 146.31, 147.50 (CH=CHOMe). Найдено, %: С, 61.30; Н, 8.25. С₁₁Н₁₈О₄. Вычислено, %: С, 61.58; Н, 8.41. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 215 (100) [МН]⁺.



Соединение **73**. Прозрачная вязкая жидкость. R_f

(петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2929, 2886, 1365, 1150, 1113, 1043, 918.

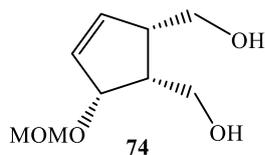
Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.48 дд (0.4H, H^{4'}, *J* 5.6, 7.8, 13.7 Гц),

1.70 тд (1H, H⁴, H^{4'}, *J* 1.6, 6.0 Гц), 1.95 дт (0.6H, H⁴, *J* 5.7, 13.9 Гц), 2.50 квинт (0.4H, H^{4a'}), 2.53-2.62 м (1.6H, H^{4a'}, H^{7a}, H^{7a'}), 3.24 с (1.8H, CH₃-OCH-O), 3.29 с (1.2H, CH₃-OCH-O'), 3.31 с (3.0H, CH₃OCH₂, CH₃OCH₂'), 3.53 дд (1H, H¹, H^{1'}, *J* 6.8, 11.7 Гц), 3.68 дд (0.4H, H^{1'}, *J* 7.5, 12.0 Гц), 3.78-3.85 м (1.6H, H¹, H⁷, H^{7'}), 4.37 т (0.4H, H³, *J* 5.1 Гц), 4.58-4.64 м (2.6H, O-CH₂-O, O-CH₂-O', H³), 5.77-5.89 м (2H, H⁷, H^{7'}, H⁶, H^{6'}). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 31.61, 32.18 (C⁴), 38.79, 39.54 (C^{4a}), 53.85, 54.31 (C^{7a}), 54.35 (CH₃OCHO), 54.39 (CH₃OCH₂), 56.13, 60.30 (C¹), 82.83, 83.80 (C⁷), 95.88, 96.11 (OCH₂O), 98.12, 99.21 (C³), 131.16, 132.50 (C⁶), 136.42, 137.37 (C⁵). Найдено, %: С, 61.42; Н, 8.17. С₁₁Н₁₈О₄. Вычислено, %: С, 61.58, Н, 8.41. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 215 (100) [МН]⁺.

((1R,2S,5R)-5-(Метоксиметокси)циклопент-3-ен-1,2-диил)диметанол (74).

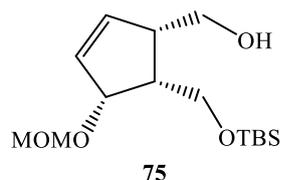
К перемешиваемому раствору 1.1 г (6.0 ммоль) лактона **48** в 50 мл абсолютного THF при 0 ° С в атмосфере аргона добавляли 0.7 г (18.0 ммоль) LiAlH₄. После перемешивания в течение 30 мин при той же температуре (контроль методом ТСХ) к раствору прибавляли 15 мл насыщенного раствора NH₄Cl, полученную смесь фильтровали, упаривали при пониженном давлении и экстрагировали этилацетатом 3x50 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка методом

колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 1:3) привела к соединению **74**.



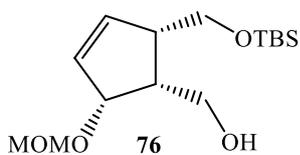
Выход 1.05 г (95%). R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +12.3$ (с 0.9, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3384, 2927, 2890, 1149, 1095, 1037, 993, 919. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.49 квинт. (1H, J 6.5 Гц, C^1), 2.87-2.94 м (1H, H^2), 3.36 с (3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3.38 д (1H, J 6.1 Гц, H^5), 3.63 д.д (1H, J 6.8, 11.4 Гц, $\text{C}^1\text{H-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$), 3.68 д.д (1H, J 3.2, 11.3 Гц, $\text{C}^1\text{H-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$), 3.92 д.д (2H, J 6.2, 11.8 Гц, $\text{C}^2\text{H-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$, OH), 4.01 д.д (1H, J 6.6, 11.8 Гц, $\text{C}^2\text{H-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$), 4.59 д.д (1H, J 2.1, 6.6 Гц, $\text{O-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$), 4.65-4.72 м (2H, $\text{O-CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}\text{-O}$, OH), 5.99-6.07 м (2H, H^3 , H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 45.78 (C^1), 48.47 (C^2), 55.53 (CH_3), 60.11 ($\text{CH}_2\text{-C}^1$), 62.16 ($\text{CH}_2\text{-C}^2$), 82.86 (C^5), 96.10 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 132.14 (C^4), 137.55 (C^3). Найдено, %: С, 57.19; Н, 8.24. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ Вычислено, %: С, 57.45; Н, 8.51. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 189 (100) $[\text{MH}]^+$.

((1S,4R,5R)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)метанол (75) и **((1R,2S,5R)-2-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-(метоксиметокси)циклопент-3-ен-1-ил)метанол (76)**. К перемешиваемому раствору 1.2 г (8.0 ммоль) TBSCl, 0.54 г (8.0 ммоль) имидазола и 100 мл хлористого метилена при 0°C добавляли 1.5 г (8.0 ммоль) диола **74** в 80 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивали 3 ч при этой температуре (контроль методом ТСХ), добавили 15 мл воды и экстрагировали хлористым метиленом 3x80 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 5:1) привела к соединениям **75** и **76**.



Соединение **75**. Выход 0.56 г (23%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +2.1$ (с 1.05, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3462, 2954, 2929, 2857, 1472, 1464, 1256, 1095, 1036, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.08 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.91 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.39 квинт (1H, H^5 , J 7.6 Гц), 2.77-2.81 м (1H, H^1), 3.27 с (3H, CH_3O), 3.34-3.39 м (1H, OH), 3.45-3.50 м (1H, $\text{CH}^{\alpha}\text{H}^{\beta}$ -

ОН), 3.56-3.63 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$), 3.89 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.8, 10.4 Гц), 3.94 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 8.0, 10.4 Гц), 4.47 дд (1H, H^4 , J 2.4, 6.3 Гц), 4.59 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.5 Гц), 4.66 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 6.01 дт (1H, H^3 , J 1.8, 5.8 Гц), 6.08 дд (1H, H^2 , J 2.8, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.15 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.79 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.26 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 47.00 (C^5), 48.45 (C^1), 54.29 (CH_3O), 59.68 (CH_2OSi), 62.39 (CH_2OH), 80.77 (C^4), 95.84 (OCH_2O) 132.26 (C^3), 137.99 (C^2). Найдено, %: С, 59.35, Н, 9.72. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.60, Н, 9.93. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 303 (100) $[\text{MH}]^+$.

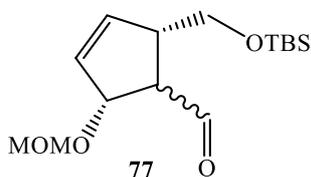


Соединение **76**. Выход 1.67 г (69%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +10.4$ (c 0.9, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , см^{-1} (жидкая пленка): 3428, 2954, 2929, 2857, 1472, 1361, 1256, 1095, 1042, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.07 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.90 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.40 квинт (1H, H^1 , J 7.1 Гц), 2.76-2.82 м (1H, H^2), 3.27 с (3H, CH_3O), 3.31-3.35 м (1H, ОН), 3.59 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 6.5, 9.7 Гц), 3.73 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.6, 9.7 Гц), 3.76-3.84 м (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.48 дд (1H, H^5 , J 2.3, 6.4 Гц), 4.59 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 4.64 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 6.02 дт (1H, H^3 , J 1.5, 5.2 Гц), 6.07 дд (1H, H^4 , J 2.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.31 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.76 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 26.25 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 48.11 (C^1), 49.48 (C^2), 55.15 (CH_3O), 59.31 (CH_2OH), 65.83 (CH_2OSi), 82.41 (C^5), 96.84 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 133.47 (C^4), 138.48 (C^3). Найдено, %: С, 59.75, Н, 9.65. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.60, Н, 9.93. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 303 (100) $[\text{MH}]^+$.

(2S,5R)-2-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-

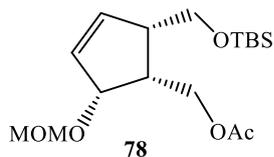
(метоксиметокси)циклопент-3-ен-1-карбальдегид (77). К перемешиваемому раствору 1.05 г (2.55 ммоль) реагента Десс-Мартина и 50 мл хлористого метилена при 0 °С добавляли 0.5 г (1.7 ммоль) спирта **76** в 50 мл хлористого метилена. Температуру поднимали до комнатной и перемешивали 5 ч при этой температуре (контроль методом ТСХ), добавили 20 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия, перемешивали еще 30 мин. Органический слой отделяли, водную часть экстрагировали хлористым метиленом 3x50 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении и

вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 5:1) привела к соединению **77** в виде почти эквимольной смеси эпимеров (согласно ЯМР ^1H).



Выход 0.18 г (36%). Прозрачная желтая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.6. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2955, 2857, 1723, 1472, 1248, 837, 775. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.01-0.11 м (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Si}'$), 0.88 с (4.5H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 0.91 с (4.5H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}'$), 2.89 тд (0.5H, H^2 , J 1.5, 5.5 Гц), 3.01-3.07 м (1.5H, $\text{H}^{2'}$, H^1 , $\text{H}^{1'}$), 3.27 с (1.5H, CH_3O), 3.30 с (1.5H, $\text{CH}_3\text{O}'$), 3.63 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$ и $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}'$, J 7.0, 9.8 Гц), 3.73-3.77 м (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$ и $\text{CH}_2\text{-OH}'$), 3.90 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$ и $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}'$, J 6.3, 11.7 Гц), 4.62 с (1H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 4.68 с (1H, $\text{O-CH}_2\text{-O}'$), 4.91 д (0.5H, H^5 , J 7.0 Гц), 4.96 д (0.5H, $\text{H}^{5'}$, J 4.6 Гц), 5.83 с (1H, H^3), 6.05 с (1H, H^4), 9.78 д (0.5H, CHO , J 4.5 Гц), 9.84 д (0.5H, CHO' , J 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.14 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.84, 17.92 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.28, 25.35 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 48.45, 50.05 (C^2), 54.40, 61.28 (C^1), 54.56, 55.89 (CH_3O), 62.79, 65.77 (CH_2OSi), 82.38, 83.25 (C^5), 95.90, 95.93 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 131.82, 132.46 (C^4), 133.46, 135.55 (C^3) 200.86, 201.92 (CHO). Найдено, %: С, 59.68; Н, 9.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.96; Н, 9.39. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 301 (100) $[\text{MH}]^+$.

((1R,2S,5R)-2-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-(метоксиметокси)циклопент-3-ен-1-ил)метилацетат (78). К перемешиваемому раствору 0.45 г (1.5 ммоль) соединения **76** и 6 мл пиридина при комнатной температуре добавляли 2 мл уксусного ангидрида. Реакционную массу перемешивали 5 ч (контроль методом ТСХ), упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 10:1) привела к соединению **78**.

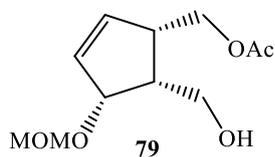


Выход 0.46 г (90%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +21$ (с 1.125, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2929, 2857, 1744, 1472, 1362, 1248, 1096, 1038, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.04 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.88 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.39 квинтет (1H, H^1 , J 7.0 Гц), 2.83-2.88 м (1H, H^2),

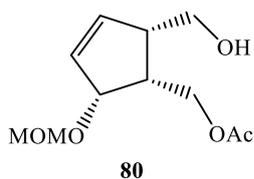
3.30 с (3H, CH₃O), 3.76 д.д (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 7.0, 10.1 Гц), 3.83 дд (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 8.9, 10.0 Гц), 3.94 дд (1H, CH_αH_β-OH, *J* 8.2, 10.6 Гц), 4.17 дд (1H, CH_αH_β-OH, *J* 6.4, 10.6 Гц), 4.44 дд (1H, H⁵, *J* 1.6, 6.2 Гц), 4.58 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.6 Гц), 4.66 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.7 Гц), 6.06 с (2H, H³, H⁴). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -5.44 ((CH₃)₂Si), 18.19 ((CH₃)₃C), 20.98 (CH₃C=O), 25.87 ((CH₃)₃C), 44.46 (C¹), 47.13 (C²), 55.11 (CH₃O), 59.17 (CH₂OAc), 66.21 (CH₂OSi), 80.91 (C⁵), 96.35 (O-CH₂-O), 133.55 (C⁴), 137.24 (C³), 170.93 (C=O). Найдено, %: С, 59.12; Н, 9.14. C₁₇H₃₂O₅Si. Вычислено, %: С, 59.27, Н, 9.36. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 345 (100) [МН]⁺.

((1S,4R,5R)-5-(Гидроксиметил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)метилацетат (79) и ((1R,2S,5R)-2-(гидроксиметил)-5-(метоксиметокси)циклопент-3-ен-1-ил)метилацетат (80). К перемешиваемому раствору 0.2 г (0.6 ммоль) соединения **78** в 10 мл свежеперегнанного THF при комнатной температуре добавляли 0.2 мл (0.15 ммоль) 1M раствора TBAF в THF. Реакцию контролировали методом ТСХ (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) и после перемешивания в течение 4 ч реакционную массу упаривали при пониженном давлении. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 10:1) привела к 1:2-смеси (согласно данным ЯМР ¹H) соединений **79** и **80**.

Выход 0.13 г (97%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 3465, 2921, 2848, 1737, 1366, 1242, 1035, 922. Найдено, %: С, 57.22, Н, 7.65. C₁₁H₁₈O₅. Вычислено, %: С, 57.38, Н, 7.88. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 231 (100) [МН]⁺.



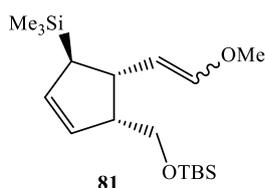
Соединение **79**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.05 с (4H, CH₃C=O, OH), 2.49-2.59 м (1H, H⁵), 2.83-2.92 м (1H, H¹), 3.35 с (3H, CH₃O), 3.80-3.90 м (2H, CH₂-OH), 4.04 дд (1H, CH_αH_β-OAc, *J* 6.6, 10.9 Гц), 4.10 дд (1H, CH_αH_β-OAc, *J* 7.5, 10.8 Гц), 4.57 дд (1H, H⁴, *J* 1.8, 6.6 Гц), 4.63-4.68 м (2H, O-CH₂-O), 5.99-6.04 м (2H, H³, H²). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.69 (CH₃C=O), 44.85 (C⁵), 46.29 (C¹), 55.53 (CH₃O), 59.35 (CH₂OH), 67.04 (CH₂OAc), 83.17 (C⁴), 96.69 (O-CH₂-O), 132.78 (C³), 136.71 (C²), 170.86 (CHO).



Соединение **80**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.06 с (4H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, OH), 2.49-2.59 м (1H, H^5), 2.83-2.92 м (1H, H^1), 3.33 с (3H, CH_3O), 3.60-3.63 м (2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.29 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OAc}$, J 7.5, 11.2 Гц), 4.34 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OAc}$, J 8.3, 11.2 Гц), 4.50 дд (1H, H^5 , J 2.3, 6.1 Гц), 4.63-4.68 м (2H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.07 дд (1H, H^3 , J 2.3, 6.1 Гц), 6.09-6.12 м (1H, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 20.96 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 42.79 (C^1), 47.48 (C^2), 55.53 (CH_3O), 60.22 (CH_2OH), 61.63 (CH_2OAc), 79.68 (C^5), 95.61 (O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 132.54 (C^4), 138.05 (C^3), 170.99 (CHO).

трет-Бутил(((1R,4R,5S)-5-(Z,E)-2-метоксивинил)-4-

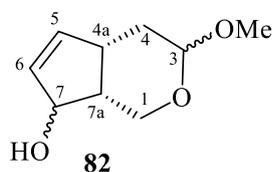
(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метокси)диметилсилан (81). К продуваемому аргоном, охлажденному до -78°C раствору метоксиметилидентрифенилфосфоний хлорида массой 4.38 г (12.83 ммоль) в 100 мл абсолютного толуола прилили 17.85 мл (11.25 ммоль) 0.63M раствора NaHMDS в THF и подняли температуру реакционной массы до комнатной. Раствор перемешивали в течение часа, затем охладили до -78°C , прикапали раствор альдегида **8**, полученный из 1.61 г (5.11 ммоль) спирта **6** по ранее описанной методике, в 50 мл абсолютного толуола и убрали охлаждение. По прошествии 2 ч (контроль ТСХ) реакцию обработали 50 мл насыщенного раствора NH_4Cl . Органический слой отделяли, водный экстрагировали 3x50 мл EtOAc. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат 40:1 привела к 1.41 г (81%) енолэфира **81** в виде прозрачной маслообразной смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 5:1 (согласно данным ЯМР ^1H).



Соединение (*E*)-**81** – основной изомер. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 40:1) 0.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3057, 2955, 2856, 1436, 1248, 1193, 1119, 836, 720. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: -0.01 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.03 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.88 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.90 тд (1H, H^4 , J 2.5, 4.8 Гц), 2.71-2.77 м (1H, H^1), 2.85-2.89 м (1H, H^5), 3.46 с (3H, CH_3), 3.56 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 2.2, 9.6 Гц), 3.66 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 5.6,

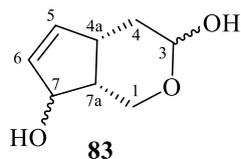
9.8 Гц), 4.83 дд (1H, $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHOMe}$, J 10.2, 12.6 Гц), 5.59 дт (1H, H^2 , J 2.1, 5.6 Гц), 5.73 дт (1H, H^3 , J 2.6, 5.8 Гц), 6.36 д (1H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HOMe}$, J 12.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.59 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 17.88 ($(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 25.39 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$), 41.12 (C^4), 43.39 (C^5), 52.31 (C^1), 55.03 (CH_3), 63.65 (CH_2O), 104.62 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CHOMe}$), 131.78 (C^3), 133.43 (C^2), 146.83 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{HOMe}$). Найдено, %: С, 63.23, Н, 10.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}_2$. Вычислено, %: С, 63.42; Н, 10.57. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 341 (100) $[\text{MH}]^+$.

(4aS,7aR)-3-Метокси-1,3,4,4a,7,7a-гексагидроциклопента(с)пиран-7-ол (82). По методике, аналогичной получению **49** и **50**, окисляли 0.29 г (1.30 ммоль) **68** с образованием 0.2 г (91%) спирта **82** в виде смеси эимеров.



Выход 0.2 г (91%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3391, 2958, 2956, 1722, 1448, 1246, 1059, 1018, 956, 893, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.52-1.59 м (2H, C^4H_2), 2.64-2.70 м (1H, H^{7a}), 2.81-2.95 м (1H, H^{4a}), 3.49 с (3H, OMe), 3.60 дд (2H, C^1H_2 , J 4.5, 11.6 Гц), 4.60-4.63 м (1H, H^7), 5.38 д (1H, H^3 , J 3.5 Гц), 5.81-5.86 м (1H, H^5), 5.95-5.99 м (1H, H^6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.24 (C^4), 39.56 (C^{4a}), 46.84 (C^{7a}), 52.11 (OMe), 63.74 (C^1), 88.12 (C^7), 101.10 (C^3), 133.82 (C^6), 137.08 (C^5). Найдено, %: С, 63.20 Н, 8.11. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено, %: С, 63.51; Н, 8.29. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 171 (100) $[\text{MH}]^+$.

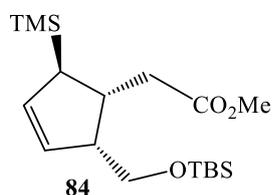
(4aS,7aR)-1,3,4,4a,7,7a-Гексагидроциклопента(с)пиран-3,7-диол (83). Кипятили 0.05 г (0.29 ммоль) спирта **82** в 20 мл THF с 0.5 мл 5% HCl в течение 1 ч (контроль ТСХ). Реакцию обрабатывали 1 мл насыщенного раствора NaHCO_3 , экстрагировали 3x10 мл этилацетатом, органические экстракты сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 1:3.



Выход 0.02 г (44%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:3) 0.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3391, 2958, 2956, 1722, 1448, 1246, 1059, 1018, 956, 893, 752. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.72 дт (2H, C^4H_2 , J 3.9, 12.4 Гц), 2.80-2.85 м (1H, H^{7a}), 2.90-2.96 м (1H, H^{4a}), 3.63 дд (2H, C^1H_2 , J 4.6, 11.5 Гц), 4.72 дд (1H, H^7 , J

2.4, 4.8 Гц), 5.42 д (1H, H³, *J* 3.4 Гц), 5.97 дд (1H, H⁵, *J* 2.9, 5.6 Гц), 6.23 дт (1H, H⁶, *J* 1.2, 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.78 (C⁴), 39.77 (C^{4a}), 46.05 (C^{7a}), 62.12 (C¹), 84.21 (C⁷), 100.09 (C³), 133.89 (C⁶), 137.02 (C⁵). Найдено, %: С, 60.94, Н, 7.60. С₈Н₁₂О₃. Вычислено, %: С, 61.52; Н, 7.74. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 157 (100) [МН]⁺.

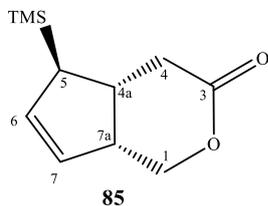
Метил-2-((1R,2R,5R)-2-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)ацетат (84). К раствору 0.89 г (2.60 ммоль) енолэфира **81** в 100 мл абсолютного DCM, охлажденному до 0°C, добавили 0.89 г SiO₂ (100% масс. от массы исходного), NaHCO₃ 0.17 г (10% масс от массы PCC) и 1.69 г PCC (7.83 ммоль), затем, убрали охлаждение. По прошествии 2 ч (контроль ТСХ), реакционную массу обработали 5 мл насыщенного раствора NaHCO₃ и 5 мл насыщенного раствора Na₂SO₃. Осадок отделяли на фильтре Шотта через слой силикагеля и промывали 2x25 мл DCM, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 20:1.



Выход 0.64 г (69%). Прозрачное, вязкое масло. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +141.0$ (с 1.0, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2954, 2857, 1739, 1249, 1094, 837, 775. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, acetone-*d*₆), δ, м.д.: 0.0 с (9H, (CH₃)₃Si), 0.13 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.90 с (9H, (CH₃)₃C), 1.70 квинт (1H, H⁵, *J* 2.6 Гц), 2.23 дд (1H, CH_αH_βCO₂Me, *J* 9.5, 14.9 Гц), 2.59 дд (1H, CH_αH_βCO₂Me, *J* 5.6, 15.0 Гц), 2.88-2.94 м (1H, H²), 2.73-2.79 м (1H, H¹), 3.60 с (3H, CH₃), 3.63 дд (1H, CH_αH_βO, *J* 7.8, 10.3 Гц), 3.70 дд (1H, CH_αH_βO, *J* 6.2, 10.2 Гц), 5.45 дт (1H, H³, *J* 2.0, 5.7 Гц), 5.73 дт (1H, H⁴, *J* 2.6, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, acetone-*d*₆), δ, м.д.: -6.11, -3.55, 17.86, 25.35, 35.29, 37.99, 41.54, 50.62, 62.42, 127.38, 132.15, 173.12. Найдено, %: С, 60.49; Н, 10.09. С₁₈Н₃₆О₃Si₂. Вычислено, %: С, 60.62; Н, 10.17. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 357 (100) [МН]⁺.

(4aR,5R,7aR)-5-(Триметилсилил)-4,4a,5,7a-тетрагидроциклопента(с)пиран-3(1H)-он (85). К раствору 0.50 г (1.40 ммоль) **84** в 25 мл метанола добавили по 0.25 мг ионообменных смол Amberlyst® (15 hydrogen

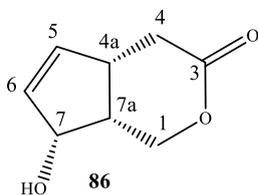
form) и Dowex® (50WX4 200-400 (H)). Перемешивали в течение 16 ч (контроль ТСХ). По завершению реакции смолы отделяли фильтрованием, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 3:1 с выделением соединения **85**.



Выход 0.227 г (77%). Прозрачная вязкая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +141$ (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3471, 3048, 2954, 2900, 2850, 1749, 1478, 1434, 1358, 1350, 1248, 1140, 1076, 1034, 965, 906, 872, 838, 794, 694, 622. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.32 дд (1H, C^4H_β , J 5.9, 14.6 Гц), 2.61 дд (1H, $\text{C}^4\text{H}_\alpha$, J 6.8, 14.6 Гц), 2.78 м (1H, H^{4a}), 3.18 м (1H, H^{7a}), 4.12 дд (1H, C^1H_β , J 5.4, 11.5 Гц), 4.35 дд (1H, $\text{C}^1\text{H}_\alpha$, J 4.6, 11.5 Гц), 5.33 дт (1H, H^7 , J 2.2, 5.7 Гц), 5.77 дт (1H, H^6 , J 2.2, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -3.47 ((CH_3) $_3\text{Si}$), 34.73 (C^{4a}), 36.51 (C^4), 43.75 (C^5), 45.22 (C^{7a}), 69.39 (C^1), 125.39 (C^7), 134.83 (C^6), 173.26 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 62.67; Н, 8.51. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ Вычислено, %: С, 62.81; Н, 8.63. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 211 (100) $[\text{MH}]^+$.

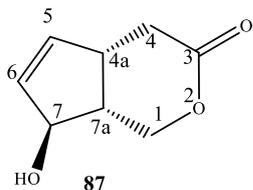
(4a*S*,7*R*,7a*R*)-7-гидрокси-4,4a,7,7a-тетрагидроциклопента(с)пиран-3(1*H*)-он (**86**) и (4a*S*,7*S*,7a*R*)-7-гидрокси-4,4a,7,7a-тетрагидроциклопента(с)пиран-3(1*H*)-он (**87**).

Общая методика получения 86 и 87. По методике, аналогичной получению **49, 50**, из 0.227 г (1.08 ммоль) **85** получили индивидуальные спирты **86** и **87** с 88% общим выходом.



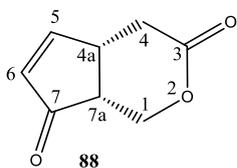
Соединение **86**. Выход 0.097 г (66%). Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 127$ °С. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +75$ (c 0.9, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3418, 2916, 1731, 1479, 1432, 1394, 1356, 1335, 1274, 1251, 1227, 1149, 1124, 1093, 1058, 1039, 1023, 950, 920, 843, 784, 734. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 дд (1H, H^4 , J 4.2, 15.2), 2.72 дд (1H, H^4 , J 7.2, 15.2), 2.86 септ (1H, H^{7a} , J 4.4), 3.31 м (1H, H^{4a}), 4.27 дд (1H, $\text{C}^1\text{H}_\alpha\text{H}_\beta$, J 4.4, 11.9 Гц), 4.62 дд (1H, $\text{C}^1\text{H}_\alpha\text{H}_\beta$, J 4.0, 11.9 Гц), 4.97 д (1H, H^7 , J 4.97 Гц), 5.79 дд (1H, H^5 , J 1.6, 5.6 Гц), 5.92 дт (1H, H^6 , J 1.9, 5.6, Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.62 (C^4), 38.27 (C^{4a}), 41.48 (C^{7a}), 66.23 (C^1), 77.94 (C^7), 134.88 (C^5),

135.47 (C⁶), 172.41 (C=O). Найдено, %: С, 62.12. Н, 6.25. С₈Н₁₀О₃. Вычислено, %: С, 62.33. Н, 6.54. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 155 (100) [МН]⁺.



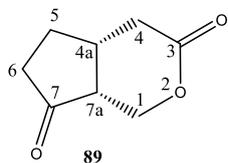
Соединение **87**. Выход 0.032 г (22%). Бесцветная вязкая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +197$ (c 1.1, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3429, 1731, 1633, 1481, 1433, 1391, 1357, 1281, 1249, 1147, 1077, 1042, 1011, 963, 841, 780, 793. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.41 дд (1H, C⁴H _{α} H _{β} , J 4.8, 15.1), 2.52 м (1H, H^{7a}), 2.72 дд (1H, C⁴H _{α} H _{β} , J 7.3, 15.1), 3.51 м (1H, H^{4a}), 4.28 дд (1H, C¹H _{α} H _{β} , J 4.8, 11.7 Гц), 4.39 дд (1H, C¹H _{α} H _{β} , J 4.3, 11.7 Гц), 4.80 д (1H, H⁷, J 2.1 Гц), 5.84 дд (1H, H⁵, J 1.4, 5.5 Гц), 5.90 дт (1H, H⁶, J 1.9, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 33.61 (C⁴), 41.15 (C^{4a}), 45.02 (C^{7a}), 68.90 (C¹), 81.07 (C⁷), 134.41 (C⁵), 137.00 (C⁶), 172.60 (C=O). Найдено, %: С, 62.09; Н, 6.30. С₈Н₁₀О₃. Вычислено, %: С, 62.33. Н, 6.54. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 155 (100) [МН]⁺.

(4aS,7aR)-1,4,4a,7a-Тетрагидроциклопента(с)пиран-3,7-дион (88). Смесь 0.13 г (0.844 ммоль) спиртов **86** и **87** в 10 мл ацетона окислена реагентом Джонса. Полученный раствор обрабатывали 1 мл *i*-PrOH и 0.5 мл насыщенного раствора NaHCO₃. Ацетон упаривали, продукт экстрагировали этилацетатом (3x10 мл), экстракт сушили над MgSO₄, упаривали растворитель и очищали колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ/метанол 10:1) с выделением продукта **88**.



Выход 0.10 г (79%). Белые кристаллы. $T_{пл}$ 104-108°C. R_f (хлороформ/метанол, 10:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +346$ (c 1.0, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 1740, 1712, 1582, 1441, 1355, 1311, 1284, 1214, 1176, 1149, 1081, 1066, 1034, 959, 807, 793. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.65 дд (1H, H⁴, J 2.5, 5.4 Гц), 2.79 тдд (1H, H^{7a}, J 1.6, 7.1, 6.8 Гц), 3.11 дд (1H, C⁴H _{α} , J 7.9, 15.4 Гц), 3.73 м (1H, H^{4a}), 4.13 дд (1H, C¹H _{β} , J 2.4, 11.5 Гц), 4.45 дддд (2H, C¹H₂, J 4.0, 2.4, 11.5 Гц), 6.31 дд (1H, H⁶, J 1.9, 5.7 Гц), 7.84 дд (1H, H⁵, J 2.6, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 33.30 (C⁴), 38.95 (C^{4a}), 44.27 (C^{7a}), 66.97 (C¹), 136.16 (C⁶), 167.89 (C⁵), 171.10 (C³), 208.28 (C⁷). Найдено, %: С, 62.86. Н, 5.05. С₈Н₈О₃. Вычислено, %: С, 63.15. Н, 5.30. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 153 (100) [МН]⁺.

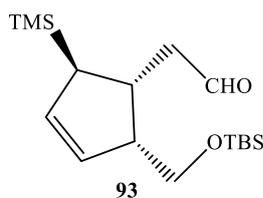
(4aR,7aR)-гексагидроциклопента(с)пиран-3,7-дион (89). Дион **89** получали из 0.036 г (0.024 ммоль) енона **88** гидрированием в метаноле при катализе 0.036 г Pd/C.



Выход 0.35 г (98%). Белая аморфная масса. R_f (хлороформ/метанол, 10:1) 0.6. $[\alpha]_D^{20} +150$ (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2960, 2925, 1736, 1478, 1429, 1413, 1384, 1350, 1328, 1275, 1250, 1241, 1172, 1152, 1100, 1061, 1031, 949.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.68-1.57 м (2H, C^5H_2), 2.41-2.30 м (2H, C^4H_2), 2.53 дд (1H, C^6H_β , J 4.3, 15.6 Гц), 2.65-2.60 м (1H, H^{7a}), 2.76 дд (1H, $\text{C}^6\text{H}_\alpha$, J 6.6, 15.5 Гц), 3.01-3.10 м (1H, H^{4a}), 4.30 дд (1H, C^1H_β , J 5.6, 11.7 Гц), 4.56 дд (1H, $\text{C}^1\text{H}_\alpha$, J 3.6, 11.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.84 (C^5), 31.13 (C^{4a}), 34.45 (C^4), 37.92 (C^6), 44.75 (C^{7a}), 66.19 (C^1), 171.85 (C^3), 216.02 (C^7). Найдено, %: С, 62.11. Н, 6.38. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено, %: С, 62.33. Н, 6.54. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 155 (100) $[\text{MH}]^+$.

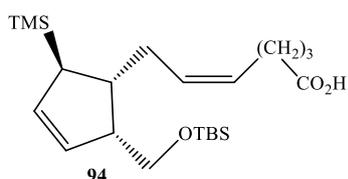
2-((1R,2R,5R)-2-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)ацетальдегид (93). К перемешиваемому раствору 0.5 г (1.4 ммоль) соединения **84** в 30 мл абсолютного хлористого метилена в атмосфере аргона при -78°C по каплям прибавляли 0.6 мл 75%-ного ДИВАН в 10 мл хлористого метилена. После перемешивания в течение часа (контроль методом ТСХ) температуру поднимали до 0°C и прибавляли 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали хлористым метиленом 3x30 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упаривали и вакуумировали. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат (10:1).



Выход 0.45 г (95%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат 10:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +32$ (c 0.85, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2857, 1727, 1471, 1250, 1092, 836, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.02 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.13 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.95 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.67-1.71 м (1H, H^5), 2.40 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CHO}$, J 2.2, 7.6 Гц), 2.70 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CO}_2\text{Me}$, J 6.5, 16.5 Гц), 2.82-2.89

м (1H, H¹), 2.90-2.97 м (1H, H²), 3.61 дд (1H, CH_αH_β-O, *J* 2.4, 10.3 Гц), 3.65 дд (1H, CH_αH_β-O, *J* 4.6, 10.4 Гц), 5.48 дт (1H, H³, *J* 2.0, 5.8 Гц), 5.73 дт (1H, H⁴, *J* 2.3, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -6.13 ((CH₃)₂Si), -3.48 ((CH₃)₃Si), 17.87 ((CH₃)₃C), 25.35 ((CH₃)₃C), 35.52 (C¹), 41.45 (C⁵), 45.25 (CH₂CHO), 50.51 (C²), 62.46 (CH₂O), 127.74 (C³), 132.34 (C⁴), 202.04 (C=O). Найдено, %: С, 62.28; Н, 10.22. C₁₇H₃₄O₂Si₂. Вычислено, %: С, 62.46; Н, 10.41. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %) 327 (100) [MH]⁺.

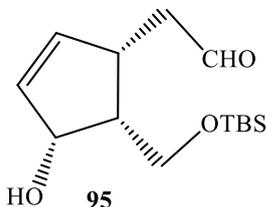
(Z)-7-((1R,2R,5R)-2-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-5-(триметилсилил)циклопент-3-ен-1-ил)гепт-5-еновая кислота (94). К перемешиваемому в инертной атмосфере, охлаждаемому смесью льда с водой, раствору 0.65 г (1.46 ммоль) трифенилфосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты в 30 мл абсолютного THF прибавляли 2.9 мл 1M раствора NaHMDS в THF и выдерживали 30 мин. К полученному раствору насыщенного оранжевого цвета прибавляли 0.12 г (0.37 ммоль) альдегида **93** в 5 мл абсолютного THF, выдерживали при перемешивании еще 30 мин (контроль методом ТСХ) и прибавляли 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали этилацетатом 3x20 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат (5:1).



Выход 0.14 г (94%). Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.5; [α]_D²⁰ +100 (*c* 1.25, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 2954, 2856, 1710, 1248, 1095, 836, 774. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.02 с (9H, (CH₃)₃Si), 0.05 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.92 с (9H, (CH₃)₃C), 1.65-1.73 м (3H, 2H^{3'} и H⁵), 1.96-2.14 м (4H, 2H^{4'} и 2H^{7'}), 2.26-2.31 м (1H, H¹), 2.35 т (2H, 2H^{2'}, *J* 7.6 Гц), 2.82-2.89 м (1H, H²), 3.62 дд (1H, CH_αH_β-O, *J* 7.2, 9.8 Гц), 3.68 дд (1H, CH_αH_β-O, *J* 7.8, 9.8 Гц), 5.31-5.40 м (2H, H^{5'} и H^{6'}), 5.67 дт (1H, H³, *J* 1.9, 5.7 Гц), 5.73 дт (1H, H⁴, *J* 2.6, 5.7 Гц), 10.4-11.4 холм (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -5.27 ((CH₃)₂Si), -2.69 ((CH₃)₃Si), 18.32 ((CH₃)₃C), 24.60 (C^{3'}), 25.97 ((CH₃)₃C), 26.74 (C^{4'}), 27.95 (C^{2'}), 33.45 (C^{7'}), 41.19 (C¹), 41.32 (C⁵), 51.08 (C²), 63.15 (CH₂O), 127.73 (C³),

129.20 (C^5), 130.82 (C^6), 132.25 (C^4), 179.59 ($C=O$). Найдено, %: С, 64.01; Н, 9.98. $C_{22}H_{42}O_3Si_2$ Вычислено, %: С, 64.28; Н, 10.23. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 409 (100) $[M-H]^+$.

2-((1S,4R,5R)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-

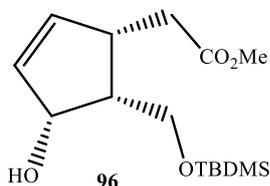


гидроксициклопент-2-ен-1-ил)ацетальдегид (95). По методике, аналогичной получению **49** и **50**, окислили 0.33 г (0.96 ммоль) соединения **93**.

Выход 0.23 г (83%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20}$ -22.0 (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3415, 2954, 2929, 2896, 2856, 1725, 1471, 1253, 1085, 837, 776. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.07 с (6H, $(CH_3)_2Si$), 0.89 с (9H, $(CH_3)_3C$), 2.33 квинт (1H, H^5 , J 7.9 Гц), 2.47 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-OSi$, J 1.5, 8.4 Гц), 2.75 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-OSi$, J 1.5, 5.8 Гц), 2.85 уш.с (1H, OH), 3.09-3.12 м (1H, H^4), 3.78 т (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-CHO$, J 10.4 Гц), 3.96 дд (1H, $CH_{\alpha}H_{\beta}-OSi-CHO$, J 6.5, 10.5 Гц), 4.62 тд (1H, H^1 , J 2.3, 6.0 Гц), 5.87 дд (1H, H^3 , J 2.2, 4.1 Гц), 6.02 дд (1H, H^2 , J 2.5, 5.5 Гц), 9.79 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.10 ($(CH_3)_2Si$), 17.84 ($(CH_3)_3C$), 25.38 ($(CH_3)_3C$), 39.62 (C^4), 46.09 (CH_2CHO), 47.33 (C^5), 60.02 (CH_2OSi), 74.87 (C^1), 133.44 (C^3), 137.87 (C^2), 201.80 (CHO). Найдено, %: С, 57.92; Н, 10.02. $C_{14}H_{28}O_4Si$ Вычислено, %: С, 58.23; Н, 9.70. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %) 289 (100) $[MH]^+$.

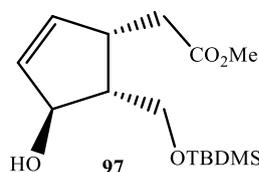
Метилловый эфир 2-((1S,4R,5R)-5-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-гидроксициклопент-2-ен-1-ил)уксусной кислоты (96) и метилловый эфир 2-((1S,4S,5R)-5-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)-4-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ил)уксусной кислоты (97). По методике, аналогичной получению **49** и **50**, окисляли 0.62 г (1.74 ммоль) соединения **84**.

Выход 0.39 г (77%) соединения **96** и 0.06 г (12%) его изомера по гидроксильной группе **97**.



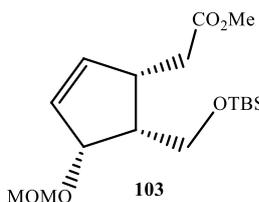
Соединение **96**. Бесцветная прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20}$ +48.4 (c 1.05, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3377, 2955, 2857,

1739, 1471, 1252, 1085, 838, 773. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.08 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.9 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.30 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CO}_2\text{Me}$, J 10.1, 15.7 Гц), 2.32 квинт (1H, H^5 , J 7.0 Гц), 2.70 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CO}_2\text{Me}$, J 5.3, 15.7 Гц), 2.95-3.02 м (1H, H^1), 3.51 д (1H, OH, J 5.3 Гц), 3.62 с (3H, Me), 3.79 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 8.8, 10.3 Гц), 3.96 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 6.7, 10.4 Гц), 4.57-4.61 м (1H, H^4), 5.86-5.90 м (1H, H^2), 6.00-6.04 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.08 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.86 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.38 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 36.03 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 41.68 (C^1), 47.26 (C^5), 50.65 (Me), 59.95 (CH_2OSi), 74.91 (C^4), 133.76 (C^2), 137.89 (C^3), 172.90 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 59.74. Н, 9.16. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.96, Н, 9.39. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 301 (100) $[\text{MH}]^+$.



Соединение **97**. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.35. $[\alpha]_D^{20} +88.7$ (с 1.125, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3424, 2954, 2857, 1741, 1471, 1254, 1085, 838, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.08 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.9 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.14 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CO}_2\text{Me}$, J 10.1, 15.6 Гц), 2.18-2.22 м (1H, H^5), 2.71 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CO}_2\text{Me}$, J 5.7, 15.7 Гц), 3.05-3.12 м (1H, H^1), 3.61 с (3H, Me), 3.77 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 8.4, 10.5 Гц), 3.85 дд (2H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, OH, J 5.2, 10.4 Гц), 4.55-4.61 м (1H, H^4), 5.72-5.76 м (1H, H^2), 5.81-5.85 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.14 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.85 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.36 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.72 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 41.89 (C^1), 50.67 (Me), 52.47 (C^5), 61.28 (CH_2OSi), 77.40 (C^4), 135.02 (C^2), 135.45 (C^3), 172.85 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 59.81, Н, 9.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С, 59.96, Н, 9.39. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 301 (100) $[\text{MH}]^+$.

Метил 2-((1S,4R,5R)-5-(((трет-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)ацетат (**103**). По методике, аналогичной синтезу **35**, из 0.78 г (2.6 ммоль) эфира **96** получили 0.81 г (91%) MOM-производного **103**.

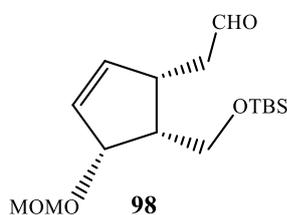


Бесцветная прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.6. $[\alpha]_D^{20} +30.7$ (с 0.95, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2953, 2857, 1740, 1472, 1255, 1096, 1040, 838, 775. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.13 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.95 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.24 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-CO}_2\text{Me}$, J 10.1, 15.7 Гц), 2.42 квинт (1H, H^5 ,

J 7.6 Гц), 2.68 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-CO}_2\text{Me}$, J 5.4, 15.5 Гц), 3.00-3.06 м (1H, H^1), 3.31 с (3H, OMe), 3.67 с (3H, CO_2Me), 3.81 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.9, 10.1 Гц), 3.94 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.7, 10.1 Гц), 4.48 дд (1H, H^4 , J 2.4, 6.1 Гц), 4.63 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 4.67 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 6.02-6.07 м (1H, H^2), 6.17 дд (1H, H^3 , J 2.7, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -5.22 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.74 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 26.26 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 37.06 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 42.40 (C^1), 48.18 (C^5), 51.57 (CO_2Me), 55.17 (OMe), 60.29 (CH_2OSi), 81.72 (C^4), 96.82 (OCH_2O), 133.03 (C^2), 140.35 (C^3), 173.50 (C=O). Найдено, %: С, 59.01, Н, 9.11. $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}$ Вычислено, %: С, 59.27, Н, 9.36. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 345 (100) $[\text{MH}]^+$.

2-((1S,4R,5R)-5-(((трет-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)ацетальдегид (98).

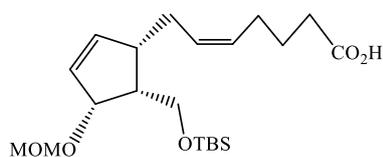
Общая методика для восстановления DIBALH. К раствору 0.38 г (1.1 ммоль) эфира **103** в 150 мл абсолютного хлористого метилена в атмосфере аргона при -78°C при перемешивании по каплям, медленно прибавляли 1.6 мл 72%-ного $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ в 20 мл хлористого метилена. После исчезновения исходного (контроль методом ТСХ) прибавляли 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония, температуру смеси поднимали до комнатной, фильтровали, органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3x30 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO_4 , упаривали, остаток сушили в вакууме и хроматографировали на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 3:1 с выделением соединения **98**.



Выход 0.32 г (92%). Бесцветная прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.6. $[\alpha]_D^{20} +25$ (c 0.7, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2954, 2929, 2857, 1726, 1472, 1256, 1095, 1039, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.12 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.94 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.43 ддд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-CHO}$, J 1.7, 8.7, 16.9 Гц), 2.46 квинт (1H, H^5 , J 7.6 Гц), 2.75 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-CHO}$, J 1.6, 5.7, 17.0 Гц), 3.12-3.18 м (1H, H^1), 3.31 с (3H, OMe), 3.81 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 8.3, 10.3 Гц), 3.94 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 7.3, 10.3 Гц), 4.49 дд (1H, H^4 , J 2.4, 6.2 Гц), 4.62 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.5 Гц), 4.67 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 6.02-6.05 м (1H, H^2), 6.17 дд

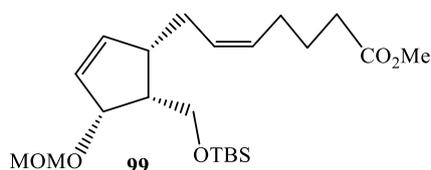
(1H, H³, *J* 2.7, 5.7 Гц), 9.80 т (1H, CHO, *J* 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -5.23 ((CH₃)₂Si), 18.74 ((CH₃)₃C), 26.26 ((CH₃)₃C), 40.37 (C¹), 46.92 (CH₂CHO), 48.15 (C⁵), 55.18 (OMe), 60.45 (CH₂OSi), 81.83 (C⁴), 96.82 (OCH₂O), 132.69 (C²), 140.18 (C³), 202.36 (C=O). Найдено, %: C, 60.85, H, 9.47. C₁₇H₃₀O₄Si. Вычислено, %: C, 61.11, H, 9.62. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 315 (100) [MH]⁺.

(Z)-7-((1S,4R,5R)-5-(((*трет*-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еновая кислота и метиловый эфир **(Z)-7-((1S,4R,5R)-5-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еновой кислоты (99)**. К перемешиваемому в инертной атмосфере, охлаждаемому смесью льда с водой, раствору 3.0 г (6.75 ммоль) трифенилфосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты в 150 мл абсолютного THF прибавляли 14.1 мл 1*M* раствора NaNMDS в THF и выдерживали 30 мин. К полученному раствору насыщенного оранжевого цвета прибавляли 0.53 г (1.68 ммоль) альдегида **98** в 20 мл абсолютного THF, выдерживали при перемешивании еще 30 мин (контроль методом ТСХ) и прибавляли 40 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученную массу перемешивали в течение 3 ч, затем фильтровали, органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали этилацетатом 3x20 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упаривали при пониженном давлении, вакуумировали, а затем растворяли в диэтиловом эфире. Полученный раствор охлаждали смесью льда с водой и добавляли 100 мл эфирного раствора диазометана, полученному стандартным способом из 1 г нитрозометилмочевины. Полученную смесь выдерживали 2 ч в этих условиях (контроль методом ТСХ), после чего растворитель упаривали. Очистка продуктов колоночной хроматографией системой петролейный эфир/этилацетат (10:1) привела к 0.49 г (95%) продукта **99**.



Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. *R*_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.4. [α]_D²⁰ +38 (*c* 1.3, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3435, 2954, 2929, 2856, 1709, 1255, 1150, 1096, 837, 775. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.09 с (6H,

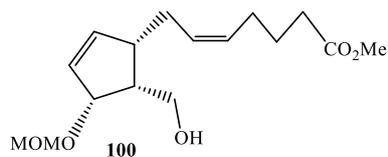
(CH₃)₂Si), 0.91 с (9H, (CH₃)₃C), 1.64 квинт (2H, 2H^{3'}, *J* 7.6 Гц), 1.99-2.11 м (3H, H^{7'}, H⁵), 2.27 т (2H, 2H^{4'}, *J* 7.5 Гц), 2.29-2.39 м (2H, 2H^{2'}), 2.55-2.63 м (1H, H¹), 2.71-3.01 холм (1H, COOH), 3.29 с (3H, OMe), 3.84 дд (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 7.7, 10.0 Гц), 3.92 дд (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 7.6, 10.0 Гц), 4.41 дд (1H, H⁴, *J* 2.4, 6.3 Гц), 4.60 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.6 Гц), 4.64 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.6 Гц), 5.36-5.43 м (1H, H^{5'}), 5.45-5.51 м (1H, H^{6'}), 5.97 д (1H, H², *J* 5.2 Гц), 6.12 дд (1H, H³, *J* 2.7, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -6.09 ((CH₃)₂Si), 17.84 ((CH₃)₃C), 24.75 (C^{3'}), 25.38 ((CH₃)₃C), 26.50 (C^{4'}), 29.74 (C^{2'}), 32.83 (C^{7'}), 45.39 (C¹), 47.78 (C⁵), 54.21 (CH₃O), 59.68 (CH₂OSi), 81.22 (C⁴), 95.97 (OCH₂O), 129.00 (C^{5'}), 129.28 (C³), 131.27 (C^{6'}), 140.40 (C²), 173.55 (C=O). Найдено, %: C, 63.05, H, 9.41. C₂₁H₃₈O₅Si. Вычислено, %: C, 63.28, H, 9.61. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 397 (100) [M-H⁺]⁻.



Соединение **99**. Прозрачная желтоватая вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.5. [α]_D²⁰ +40 (*c* 1.6, CH₂Cl₂). ИК-спектр, ν, см⁻¹ (жидкая пленка): 2953, 2929, 2856, 1741, 1437, 1255, 1151, 1095, 1042, 837, 775. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.08 с (6H, (CH₃)₂Si), 0.91 с (9H, (CH₃)₃C), 1.63 квинт. (2H, 2H^{3'}, *J* 7.5 Гц), 1.96-2.09 м (3H, H^{7'}, H⁵), 2.27 т (2H, 2H^{4'}, *J* 7.5 Гц), 2.29-2.39 м (2H, 2H^{2'}), 2.55-2.62 м (1H, H¹), 3.27 с (3H, OMe), 3.61 с (3H, CO₂Me), 3.83 дд (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 7.7, 10.1 Гц), 3.94 дд (1H, CH_αH_β-OSi, *J* 7.6, 10.0 Гц), 4.42 дд (1H, H⁴, *J* 2.3, 6.3 Гц), 4.58 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.7 Гц), 4.63 д (1H, O-CH_αH_β-O, *J* 6.6 Гц), 5.32-5.40 м (1H, H^{5'}), 5.43-5.51 м (1H, H^{6'}), 5.96 дд (1H, H², *J* 1.5, 5.3 Гц), 6.12 дд (1H, H³, *J* 2.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -6.09 ((CH₃)₂Si), 17.84 ((CH₃)₃C), 24.71 (C^{3'}), 25.38 ((CH₃)₃C), 26.41 (C^{4'}), 29.74 (C^{2'}), 32.91 (C^{7'}), 45.39 (C¹), 47.76 (C⁵), 50.57 (CH₃CO₂), 54.21 (CH₃O), 59.68 (CH₂OSi), 81.23 (C⁴), 95.99 (OCH₂O), 128.54 (C^{5'}), 129.12 (C³), 131.12 (C^{6'}), 140.37 (C²), 173.03 (C=O). Найдено, %: C, 63.95, H, 9.49. C₂₂H₄₀O₅Si. Вычислено, %: C, 64.04, H, 9.77. Масс-спектр *m/z* (*I*_{отн.}, %): 413 (100) [MH]⁺.

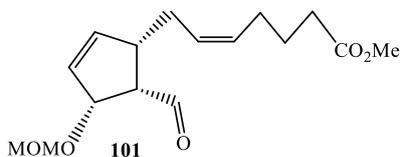
Метилловый эфир (Z)-7-((1S,4R,5R)-5-гидроксиметил-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еновой кислоты (100). По

методике аналогичной синтезу **28** из 0.4 г (0.97 ммоль) эфира **99** получили 0.28 г (96%) соединения.



Белые кристаллы, Т.пл. 165-170 °С. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +20$ (c 1.3, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3442, 2950, 2930, 2890, 1738, 1438, 1149, 1095, 1041, 920, 753. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.64 квинт (2H, 2H^3 , J 7.4 Гц), 1.95-2.09 м (4H, OH, H^7 , H^5), 2.28 т (2H, 2H^4 , J 7.5 Гц), 2.31-2.37 м (2H, $2\text{H}^{2'}$), 2.56-2.63 м (1H, H^1), 3.28 с (3H, OMe), 3.61 с (3H, CO_2Me), 3.70-3.77 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$), 3.80-3.87 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OH}$), 4.46 дд (1H, H^4 , J 2.4, 6.4 Гц), 4.61 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 4.66 д (1H, $\text{O-CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-O}$, J 6.6 Гц), 5.33-5.41 м (1H, H^5), 5.45-5.51 м (1H, H^6), 5.95 дт (1H, H^2 , J 1.5, 5.7 Гц), 6.11 дд (1H, H^3 , J 2.7, 5.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.70 ($\text{C}^{3'}$), 26.38 ($\text{C}^{4'}$), 29.68 ($\text{C}^{2'}$), 32.89 ($\text{C}^{7'}$), 45.46 (C^1), 47.57 (C^5), 50.60 (CH_3CO_2), 54.26 (CH_3O), 58.49 (CH_2OH), 81.67 (C^4), 96.02 (OCH_2O), 129.13 ($\text{C}^{5'}$), 129.23 (C^3), 131.09 ($\text{C}^{6'}$), 140.34 (C^2), 173.10 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 64.27, Н, 8.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Вычислено, %: С, 64.41, Н, 8.78. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 299 (100) $[\text{MH}]^+$.

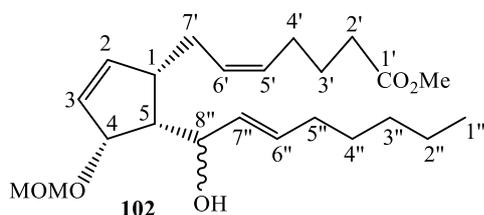
Метилловый эфир (Z)-7-((1S,4R,5R)-5-формил-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еновой кислоты (101). По методике аналогичной синтезу **51** из 0.25 г (0.83 ммоль) спирта **100** получили 0.24 г (96%) соединения **101**.



Оранжевая прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. $(\alpha)_D^{20} +16$ (c 1.15, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2950, 2950, 2933, 1736, 1437, 1150, 1097, 1044. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.65 квинт (2H, 2H^3 , J 7.4 Гц), 2.01-2.12 м (3H, 2H^4 , H^7), 2.21-2.32 м (3H, $2\text{H}^{2'}$, H^7), 2.88-2.95 м (1H, H^5), 3.02-3.09 м (1H, H^1), 3.28 с (3H, OMe), 3.60 с (3H, CO_2Me), 4.62 с (2H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 4.94 д (1H, H^4 , J 6.9 Гц), 5.39-5.48 м (2H, H^5 , H^6), 5.99-6.07 м (2H, H^2 , H^3), 9.77 д (1H, CHO, J 4.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.53 ($\text{C}^{3'}$), 26.34 ($\text{C}^{4'}$), 29.35 ($\text{C}^{2'}$), 32.75 ($\text{C}^{7'}$), 46.14 (C^1), 50.55 (CH_3CO_2), 54.55 (CH_3O), 57.07 (C^5), 83.22 (C^4), 95.91 (OCH_2O), 127.98 ($\text{C}^{5'}$), 130.14 (C^3), 131.62 ($\text{C}^{6'}$), 137.21 (C^2), 173.02 (CO_2),

202.32 (CHO). Найдено, %: С, 64.63, Н, 7.92. $C_{16}H_{24}O_5$ Вычислено, %: С, 64.84, Н, 8.16. Масс-спектр m/z ($I_{отн.}$, %): 297 (100) $(MH)^+$.

Метил-(Z)-7-((1S,4R,5R)-5-((E)-1-гидроксиокт-2-ен-1-ил)-4-(метоксиметокси)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (102). К охлажденному до $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствору 0.07 г (0.31 ммоль) (E)-1-йодгептена в 3 мл абсолютного THF добавили 0.16 мл (0.27 ммоль) BuLi и перемешивали при этой температуре 15 мин. Затем, прикапали раствор 0.054 г (0.18 ммоль) альдегида **101** в 5 мл абсолютного THF. Смесь перемешивали еще 15 мин (контроль ТСХ), затем обработали 1 мл насыщенного раствора NH_4Cl не поднимая температуры. Полученную массу фильтровали, органический слой отделяли и водную фазу экстрагировали этилацетатом 3x20 мл. Объединенные органические экстракты сушили над $MgSO_4$, упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир/этилацетат (3:1) с выделением соединения **102**.

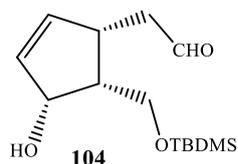


Выход 0.48 г (66%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3481, 2953, 2926, 2855, 1739, 1689, 1653, 1457, 1437, 1362, 1245, 1209, 1149, 1095, 1041, 975, 916, 862, 779, 751. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: 0.83-0.92 м (3H, $H^{1'}$), 1.23-1.45 м (8H, $H^{2'}$, $H^{3'}$, $H^{4'}$, $H^{5'}$), 1.91-2.11 м (6H, $H^{2''}$, $H^{4''}$, $H^{5''}$), 2.31-2.38 м (1H, H^5), 2.40-2.47 м (1H, H^1), 3.27-3.34 с (3H, OMe), 3.57-3.65 с (3H, CO_2Me), 4.24-4.31 м (1H, H^4), 4.43-4.48 м (1H, $H^{8''}$), 4.59-4.65 д (1H, $OCH_\alpha H_\beta O$, J 6.3 Гц), 4.73-4.78 д (1H, $OCH_\alpha H_\beta O$, J 6.4 Гц), 5.30-5.50 м (2H, $H^{5'}$, $H^{6'}$), 5.50-5.67 м (1H, $H^{6''}$), 5.73-5.83 м (1H, $H^{7''}$), 5.96-6.03 м (1H, H^2), 6.14-6.21 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: 13.45 ($C^{1'}$), 22.30 ($C^{2''}$), 24.71 ($C^{3'}$), 26.46 ($C^{4'}$), 28.88 ($C^{4''}$), 30.34 ($C^{3''}$), 31.19 ($C^{5''}$), 32.18 ($C^{7''}$), 32.92 ($C^{2'}$), 45.01 (C^1), 50.60 (CO_2Me), 52.21 (OMe), 54.30 (C^5), 68.74 ($C^{8''}$), 81.36 (C^4), 96.39 (OCH_2O), 129.01 ($C^{5'}$), 129.15 ($C^{6'}$), 131.51 (C^3), 132.03 ($C^{7''}$), 133.01 ($C^{6''}$), 141.09 (C^2), 173.04 ($C=O$). Найдено, %: С, 69.91, Н, 9.58.

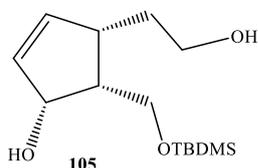
$C_{23}H_{38}O_5$. Вычислено, %: С, 70.02, Н, 9.71. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 395 (100) $[MH]^+$.

2-((1S,4R,5R)-5-(((*трет*-Бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-гидроксициклопент-2-ен-1-ил)ацетальдегид (104) и (1R,4S,5R)-5-(((*трет*-бутилдиметилсилил)окси)метил)-4-(2-гидроксиэтил)циклопент-2-ен-1-ол (105).

Общая методика для восстановления DIBAH эфира 96. К раствору 0.74 г (2.5 ммоль) соединения **96** в 200 мл абсолютного хлористого метилена в атмосфере аргона при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании медленно, по каплям прибавляли 1.6 мл 72%-ного $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ в 20 мл хлористого метилена в течении 30 мин. После исчезновения исходного (контроль методом ТСХ) прибавляли 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония, температуру смеси поднимали до комнатной, фильтровали, органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3x30 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO_4 , упаривали, остаток сушили в вакууме и хроматографировали на колонке, элюент – петролейный эфир–этилацетат, 3:1. В результате выделили целевой альдегид **104** и продукт избыточного восстановления – диол **105**.



Соединение **104**. Выход 0.61 г (64%). Прозрачная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир–этилацетат, 3:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +22.0$ (c 1.0, CH_2Cl_2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3415, 2954, 2929, 2896, 2856, 1725, 1471, 1253, 1085, 837, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.07 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.33 квинт (1H, H^5 , J 7.9 Гц), 2.47 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{-OSi}$, J 1.5, 8.4 Гц), 2.75 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 1.5, 5.8 Гц), 2.85 уш.с (1H, OH), 3.09-3.12 м (1H, H^4), 3.78 т (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CHO}$, J 10.4 Гц), 3.96 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 6.5, 10.5 Гц), 4.62 тд (1H, H^1 , J 2.3, 6.0 Гц), 5.87 дд (1H, H^3 , J 2.2, 4.1 Гц), 6.02 дд (1H, H^2 , J 2.5, 5.5 Гц), 9.79 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.10 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.84 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.38 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 39.62 (C^4), 46.09 (CH_2CHO), 47.33 (C^5), 60.02 (CH_2OSi), 74.87 (C^1), 133.44 (C^3), 137.87 (C^2), 201.80 (CHO).

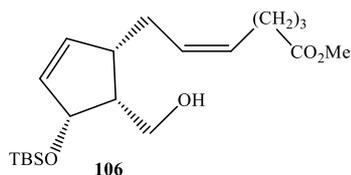


Найдено, %: С, 61.97; Н, 9.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С,

62.18; Н, 9.69. Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %) 156.1 (100) $[M-\text{TBDMS}+\text{H}]^+$.

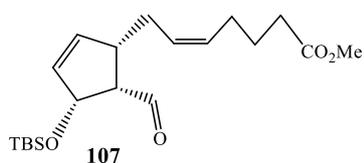
Соединение **105**. Выход 0.24 г (25%). Прозрачные желтоватые кристаллы. Т.пл. 57-59 °С. R_f (петролейный эфир–этилацетат, 1:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +26.3$ (c 1.15, CH_2Cl_2). ИК спектр ν , см^{-1} (суспензия в масле): 3320, 2954, 2929, 1471, 1255, 1085, 838, 776. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.08 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.49-1.54 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CH}_2\text{OH}$), 1.84–1.88 м (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{CH}_2\text{OH}$), 2.25 квинт (1H, H^5 , J 7.1 Гц), 2.65-2.74 м (1H, H^4), 2.88 уш. с (2H, OH), 3.54–3.62 м (2H, CH_2OH), 3.86 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 7.9, 10.3 Гц), 3.98 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OSi}$, J 7.1, 10.2 Гц), 4.58 дд (1H, H^1 , J 1.9, 6.0 Гц), 5.85 дт (1H, H^3 , J 1.5, 5.6 Гц), 6.09 дд (1H, H^2 , J 2.7, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -6.02 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 17.89 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.43 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34.76 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 42.18 (C^4), 47.91 (C^5), 60.23 (CH_2OSi и CH_2OH), 74.95 (C^2), 132.73 (C^2), 138.83 (C^3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %) 255.1 (100) $[M-\text{OH}]^+$. Найдено, %: С, 61.54, Н, 10.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С, 61.72, Н, 10.36.

Метил (Z)-7-((1S,4R,5R)-4-((трет-бутилдиметилсилил)окси)-5-(гидроксиметил)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (106). К охлажденной в инертной атмосфере до -78°C суспензии 2.69 г (6.1 ммоль) трифенилфосфониевой соли 5-бромпентановой кислоты в 80 мл абсолютного ТНФ при перемешивании прибавляли 8.54 мл 1.6М раствора NaNMDS в ТНФ, после поднимали температуру до 0°C и выдерживали 30 мин. К полученному ярко-оранжевому раствору при -78°C прибавляли 0.41 г (1.51 ммоль) альдегида **104** в 15 мл абсолютного ТНФ, поднимали температуру до комнатной, выдерживали при перемешивании еще 30 мин (контроль методом ТСХ) и прибавляли 50 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Реакционную смесь фильтровали, органический слой отделяли, водную фазу обрабатывали этилацетатом (3x50 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме. Полученный остаток без очистки обрабатывали избытком эфирного раствора diazometana (контроль методом ТСХ) в течение 3 ч, фильтровали, остаток промывали эфиром, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Хроматографическая очистка на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат, 40:1 привела к продукту **106**.



Выход 0.33 г (60%). Прозрачная вязкая жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.4. $[\alpha]_D^{20} +12.2$ (c 1.07, CH_2Cl_2). ИК спектр (жидкая пленка) ν , cm^{-1} : 3467, 2953, 2856, 1739, 1472, 1250, 1065, 836, 775. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.09 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.89 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.63 квинт (2H, $2\text{H}^{3'}$, J 7.6 Гц), 2.02–2.09 м (3H, $2\text{H}^{4'}$ и $\text{H}^{7'}$), 2.15–2.21 м (1H, H^5), 2.28 т (2H, $2\text{H}^{2'}$, J 7.6 Гц), 2.30–2.36 м (1H, H^7), 2.55–2.60 м (1H, H^1), 2.86 уш. с (1H, OH), 3.61 с (3H, OMe), 3.80 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OH}$, J 7.9, 10.1 Гц), 3.88 дд (1H, $\text{CH}_\alpha\text{H}_\beta\text{OH}$, J 7.4, 10.1 Гц), 4.65 дд (1H, H^4 , J 2.4, 5.8 Гц), 5.33–5.41 м (1H, H^5), 5.45–5.53 м (1H, H^6), 5.84–5.89 м (1H, H^3), 6.07 дд (1H, H^2 , J 5.5, 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: –5.77 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 18.32 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 25.64 ($\text{C}^{3'}$), 26.23 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 27.36 ($\text{C}^{4'}$), 30.79 ($\text{C}^{7'}$), 33.88 ($\text{C}^{2'}$), 46.15 (C^1), 49.29 (C^5), 51.50 (CH_3O), 60.31 (CH_2OH), 76.49 (C^4), 129.83 (C^5), 129.86 (C^6), 133.45 (C^3), 140.56 (C^2), 173.93 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 64.97; Н 9.63. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено, %: С 65.17; Н 9.85. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 367 (100) $[\text{M}-\text{H}]^+$.

Метилловый эфир (Z)-7-((1S,4R,5S)-4-((трет-бутил(диметил)силил)окси)-5-формилциклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еновой кислоты (107). К раствору 0.37 г (1.0 ммоль) соединения **106** в 50 мл абсолютного хлористого метилена при комнатной температуре при перемешивании прибавляли 0.9 г (3.5 ммоль) реагента Коллинза и полученную смесь выдерживали 3 ч (контроль методом ТСХ). Реакционную массу фильтровали через слой силикагеля, остаток на фильтре промывали хлористым метиленом, растворитель упаривали, остаток сушили в вакууме и хроматографировали на колонке, элюент – петролейный эфир/этилацетат, 10:1.

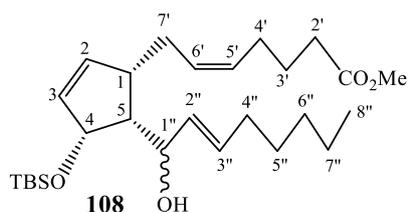


Выход 0.3 г (83%). Прозрачная желтоватая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 10:1) 0.5. $[\alpha]_D^{20} +21.6$ (c 0.85, CH_2Cl_2). ИК спектр (жидкая пленка) ν , cm^{-1} : 2953, 2930, 2857, 1738, 1472, 1251, 1059, 838, 777. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.07 д (3H, CH_3Si , J 2.6 Гц), 0.1 д (3H, CH_3Si , J 2.7 Гц), 0.86 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.63 квинт (2H, $2\text{H}^{3'}$, J 7.5 Гц), 2.01–2.08 м (3H, $2\text{H}^{4'}$ и $\text{H}^{7'}$), 2.26–2.31 м (3H, $2\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{7'}$), 2.91 тд (1H, H^5 , J 1.5, 7.0 Гц), 2.95 дд (1H, H^1 , J 4.9, 6.7 Гц),

3.60 с (3H, OMe), 5.16 дд (1H, H⁴, *J* 1.2, 6.7 Гц), 5.40 дд (1H, H^{5'}, *J* 6.7, 11.3 Гц), 5.45 дд (1H, H^{6'}, *J* 6.4, 11.0 Гц), 5.91 тд (1H, H³, *J* 1.8, 5.8 Гц), 6.0 д (1H, H², *J* 5.5 Гц), 9.76 д (1H, CHO, *J* 4.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: -5.87 (CH₃Si), -5.34 (CH₃Si), 17.67 ((CH₃)₃C), 24.59 (C^{3'}), 25.22 ((CH₃)₃C), 26.43 (C^{4'}), 28.61 (C^{7'}), 32.85 (C^{2'}), 46.29 (C^{1'}), 50.61 (CH₃O), 58.14 (C⁵), 78.38 (C⁴), 128.15 (C^{5'}), 130.07 (C^{6'}), 133.32 (C³), 136.53 (C²), 173.07 (C=O), 203.11 (CHO). Найдено, %: C 65.36; H 9.22. C₂₀H₃₄O₄Si. Вычислено, %: C 65.53; H 9.35. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 219.2 (100) [M-O-OTBDMS]⁺.

Метил (Z)-7-((1S,4R,5R)-4-((трет-бутилдиметилсилил)окси)-5-((E)-1-гидроксиокт-2-ен-1-ил)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (108). К

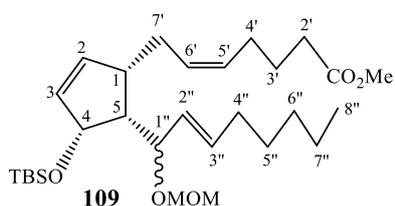
охлажденному до -78 °С в атмосфере аргона раствору 107 мг (0.48 ммоль) *транс*-1-йодгептена в 10 мл абсолютного THF добавили 0.28 мл 1.93М раствора *n*-BuLi в гексане. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем прикапали раствор 117 мг (0.32 ммоль) альдегида **107** в 10 мл абсолютного THF. Полученный раствор перемешивали еще 30 мин при -78 °С (контроль ТСХ), а затем обработали 10 мл насыщенного раствора NH₄Cl. Органическую фазу отделяли, водный слой экстрагировали этилацетатом (3×20 мл). Объединенную органическую фазу сушили над MgSO₄, упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 5:1.



Выход **108** мг (73%). Желтоватая маслообразная жидкость. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.5. ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3459, 2954, 2855, 1740, 1635, 1471, 1249, 1058, 835, 776. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, acetone-*d*₆), δ, м.д.: 0.09 с (3H, CH₃Si), 0.14 с (3H, CH₃Si), 0.92-0.85 м (12H, C^{8''}H₃, (CH₃)₃Si), 1.33-1.25 м (4H, C^{6''}H₂, C^{7''}H₂), 1.43-1.36 м (2H, C^{5''}H₂), 1.62 квинт (2H, C^{3'}H₂, *J* 7.5 Гц), 1.94-1.88 м (1H, C^{7'}H), 2.09-2.02 м (4H, C^{4'}H₂, C^{4''}H₂), 2.17-2.10 м (1H, C⁵H), 2.27 т (2H, C^{2'}H₂, *J* 7.6 Гц), 2.42-2.32 м (2H, C¹H, C^{7'}H), 2.91 уш.с (1H, OH), 3.60 с (3H, CH₃), 4.27 дд (1H, C^{1''}H, *J* 7.7, 10.1 Гц), 4.70 дд (1H, C⁴H, *J* 2.5, 5.3 Гц), 5.45-5.31 м (2H, C^{6'}H, C⁵H), 5.61 дд (1H, C^{3''}H, *J* 7.5, 15.3 Гц), 5.75 дт (1H, C^{2''}H, *J* 7.1, 15.4 Гц), 5.93 дд (1H, C³H, *J* 2.3, 5.7 Гц), 6.11 дд (1H, C²H, *J* 2.4, 5.7 Гц). Спектр

ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: -5.70, -4.88, 13.47, 22.32, 24.75 (2C), 25.42, 26.54, 28.88, 30.52, 31.17, 32.18, 32.99, 44.95, 50.64, 52.76, 68.84, 75.44, 128.87, 129.30, 131.82, 132.85, 133.27, 140.36, 173.06. Найдено, %: С, 69.57; Н, 10.14. $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Si}$ Вычислено, %: С, 69.78; Н, 10.41. Масс-спектр (APCI) m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 447.4 (100) $[\text{M-OH}]^+$.

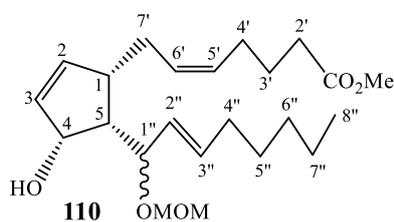
Метил (Z)-7-((1S,4R,5R)-4-((трет-бутилдиметилсилил)окси)-5-((E)-1-(метоксиметокси)окт-2-ен-1-ил)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (109). К перемешиваемому раствору 108 мг (0.212 ммоль) спирта **108** и 0.07 мл (0.424 ммоль) DIPEA в 10 мл абсолютного DCM при 0 °С в течении 30 минут прикапывали раствор 0.06 мл (0.636 ммоль) MOMCl в 3 мл DCM. После этого температуру поднимали до комнатной и перемешивали еще 3 ч (контроль ТСХ). В реакционную массу добавляли 10 мл воды и отделяли органическую фазу. Водную часть экстрагировали 3x20 мл DCM, объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) с получением продукта **108**.



Выход 201 мг (93%). Бесцветная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 20:1) 0.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 3057, 2955, 2928, 2856, 1743, 1465, 1437, 1360, 1256, 1158, 1057, 1040, 967, 939, 897, 835, 799, 777, 751, 664. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: 0.1 д (6H, Me_2Si , J 2.6 Гц), 0.87-0.93 м (12H, C^8H_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.27-1.35 м (4H, C^6H_2 , C^7H_2), 1.40-1.48 м (2H, C^5H_2), 1.61 квинт (2H, C^3H_2 , J 7.5 Гц), 1.98-2.08 м (3H, C^4H_2 , C^5H), 2.08-2.15 м (2H, C^4H_2), 2.27 т (2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, J 7.7 Гц), 2.83 с (1H, CH), 3.29 с (3H, CH_3O), 3.61 с (3H, CO_2Me), 4.13 дд (1H, C^1H , J 9.2, 10.5 Гц), 4.63-4.68 м (1H, C^4H), 4.65 с (2H, OCH_2O), 5.29-5.42 м (2H, C^6H , C^5H), 5.46 дд (1H, C^3H , J 9.0, 15.5 Гц), 5.81 дт (1H, C^2H , J 6.8, 15.5), 5.98 дд (1H, C^3H , 1.9, 5.8 Гц), 6.15 дд (1H, C^4H , 1.8, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: -5.51 (MeSi), -4.20 (MeSi), 13.45 (Me), 17.70 (Me_3C), 22.30 (C^7), 24.74 (C^3), 25.58 (TBS), 26.59 (C^4), 29.09 (C^5), 30.23 (C^6), 31.17 (C^4), 32.19 (C^2), 32.97 (C^7), 44.77 (C^1), 50.62 (CO_2Me), 52.02 (OMe), 54.77 (C^5), 74.82 (CHOMOM), 75.79 (CHOTBS), 94.86 (OCH_2O), 129.03

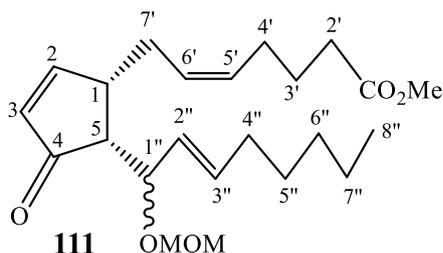
(C^{6'}), 129.17 (C^{5'}), 129.99 (C^{2''}), 133.22 (C^{3''}), 135.13 (C⁴), 140.37 (C³), 173.0 (C=O).
Найдено, %: С, 69.12; Н, 10.10. C₂₉H₅₂O₅Si Вычислено, %: С, 68.46; Н, 10.30. Масс-спектр (APCI) *m/z* (*I*_{отн.}, %): 315.2 (100) [М-OTBS-ОМОМ-Н]⁺.

Метил (Z)-7-((1S,4R,5S)-4-гидрокси-5-((E)-1-(метоксиметокси)окт-2-ен-1-ил)циклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (110). К 15 мл раствора 100 мг (0.196 ммоль) **109** в THF добавили 0.3 мл раствора TBAF (1M раствор) и перемешивали в течение 3 дней (контроль ТСХ). По окончании реакции растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 3:1.



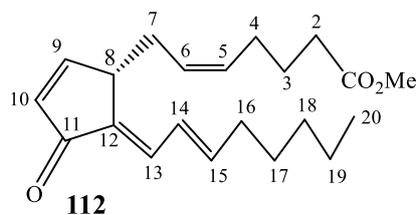
Выход 70 мг (91%). Бесцветная маслообразная жидкость. *R_f* (петролейный эфир/этилацетат, 1:1) 0.7. ИК-спектр, ν , см⁻¹ (жидкая пленка): 3483, 3055, 2955, 2858, 1731, 1669, 1459, 1376, 1315, 1259, 1213, 1157, 1094, 1047, 977, 934, 856, 807, 749, 700, 588. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, acetone-*d*₆), δ , м.д.: 0.87-0.93 м (3H, C^{8''}H₃), 1.27-1.35 м (4H, C^{6''}H₂, C^{7''}H₂), 1.40-1.48 м (2H, C^{5''}H₂), 1.61 квинт (2H, C³H₂, *J* 7.5 Гц), 1.98-2.08 м (3H, C⁴H₂, C⁵H), 2.08-2.15 м (2H, C^{4''}H₂), 2.27 т (2H, CH₂CO₂Me, *J* 7.7 Гц), 2.82 уш.с (1H, OH), 3.22 д (1H, C¹H, *J* 4.2 Гц), 3.36 с (3H, CH₃O), 3.61 с (3H, CO₂Me), 4.24 дд (1H, C^{1''}H, *J* 8.9, 10.9 Гц), 4.65 д (1H, OCH _{α} H _{β} O, *J* 6.3 Гц), 4.59-4.64 м (1H, C⁴H), 4.71 д (1H, OCH _{α} H _{β} O, *J* 6.3 Гц), 5.32-5.45 м (3H, C^{6''}H, C^{5''}H, C^{3''}H), 5.84 дт (1H, C²H, *J* 7.0, 15.5), 5.93 дд (1H, C³H, *J* 1.9, 5.8 Гц), 6.13 дд (1H, C⁴H, *J* 1.8, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (125.77 МГц, acetone-*d*₆), δ , м.д.: 13.44 (Me), 22.32 (C^{7''}), 24.69 (C³), 26.59 (C⁴), 29.09 (C^{5''}), 30.23 (C^{6''}), 31.17 (C^{4''}), 32.19 (C^{2''}), 32.97 (C⁷), 44.77 (C¹), 50.62 (CO₂Me), 52.02 (OMe), 54.77 (C⁵), 74.82 (CHOMOM), 75.79 (CHOTBS), 94.86 (OCH₂O), 129.03 (C^{6'}), 129.17 (C^{5'}), 129.99 (C^{2''}), 133.22 (C^{3''}), 135.13 (C⁴), 140.37 (C³), 173.0 (C=O). Найдено, %: С, 69.20; Н, 9.52. C₂₃H₃₈O₅ Вычислено, %: С, 70.02; Н, 9.71. Масс-спектр (APCI) *m/z* (*I*_{отн.}, %): 393.1 (100) [М-Н]⁺.

Метил

(Z)-7-((1S,5R)-5-((E)-1-(метоксиметокси)окт-2-ен-1-ил)-4-**оксоциклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (111).** По методике, аналогичнойполучению **51**, окисляли 70 мг **110**.Выход 61 мг (88%). Бесцветная маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 3:1) 0.7.ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2928, 2855, 1738,

1709, 1623, 1438, 1366, 1349, 1205, 1149, 1035, 978, 920, 811. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: 0.88 т (3H, C^8H_3 , J 7.0 Гц), 1.25-1.36 м (4H, C^6H_2 , C^7H_2), 1.39 квинт (2H, C^5H_2 , J 7.2 Гц), 1.63 квинт (2H, C^3H_2 , J 7.5 Гц), 2.03-2.08 м (2H, C^4H_2), 2.12 кварт (2H, C^4H_2 , J 7.4 Гц), 2.31 т (2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, J 7.7 Гц), 2.34-2.44 м (1H, C^5H), 3.07-3.13 м (1H, C^1H), 3.36 с (3H, CH_3O), 3.61 с (3H, CO_2Me), 4.42 дд (1H, $\text{C}^{1''}\text{H}$, J 2.5, 8.7 Гц), 4.47 д (1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}$, J 8.6 Гц), 4.64 д (1H, $\text{OCH}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}$, J 8.6 Гц), 5.49-5.70 м (2H, C^6H , C^3H), 5.89 дд (1H, C^2H , J 8.6, 15.5 Гц), 6.08 дд (1H, C^3H , J 2.2, 5.7 Гц), 6.13 дд (1H, C^4H , 2.4, 5.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц, acetone- d_6), δ , м.д.: 13.41 (Me), 22.23 ($\text{C}^{7''}$), 24.65 (C^3), 26.57 (C^4), 27.42 ($\text{C}^{5''}$), 28.66 ($\text{C}^{4''}$), 31.13 ($\text{C}^{6''}$), 31.89 (C^2), 32.88 (C^7), 44.78 (C^1), 50.62 (CO_2Me), 52.50 (OMe), 55.26 (C^5), 76.46 (C^1H), 93.62 (OCH_2O), 128.55 (C^6), 128.62 ($\text{C}^{2''}$), 130.56 ($\text{C}^{5''}$), 133.25 (C^3), 134.28 ($\text{C}^{3''}$), 166.44 (C^2), 173.11 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С, 70.01; Н, 9.12. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_5$ Вычислено, %: С, 70.38; Н, 9.24. Масс-спектр (APCI) m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 331.1 (100) [M-OMOM] $^+$.

Метил (Z)-7-((S,E)-5-((E)-окт-2-ен-1-илиден)-4-оксоциклопент-2-ен-1-ил)гепт-5-еноат (112). К раствору 0.10 г (0.255 ммоль) метилового эфира **111** в 30 мл DCM добавляли 2 мл TFA и перемешивали при комнатной температуре 1 д (контроль ТСХ). Реакционную массу обрабатывали насыщенным раствором NaHCO_3 до нейтрализации кислоты, водный слой отделяли, насыщали *brine*, экстрагировали 3x10 мл этилацетатом, объединенные экстракты сушили над сульфатом магния, затем упаривали растворитель, остаток очищали остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе петролейный эфир/этилацетат 5:1 с выделением продукта **112**.



Выход 63 мг (75%). Желтая маслообразная жидкость. R_f (петролейный эфир/этилацетат, 5:1) 0.3. $[\alpha]_D^{20} +119.8$ (c 0.35, MeOH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} (жидкая пленка): 2955, 2926, 2858, 1739, 1692, 1631. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м.д.: 0.89 т (3H, Me, J 7.0 Гц), 1.25-1.33 м (4H), 1.45 квинт (2H, H^{17} , J 7.2 Гц), 1.65 квинт (2H, H^3 , J 7.5 Гц), 2.20 кварт (2H, H^4 , J 7.3 Гц), 2.23 кварт (2H, H^{16} , J 7.3 Гц), 2.28 т (2H, H^2 , J 7.5 Гц), 2.28-2.33 м (1H, H^7), 2.60 дт (1H, H^7 , J 6.3, 14.5 Гц), 3.55-3.60 м (1H, H^8), 3.65 с (3H, OMe), 5.33-5.39 м (1H, H^6), 5.43-5.48 м (1H, H^5), 6.25 дт (1H, H^{15} , J 6.9, 14.9 Гц), 6.32 дд (1H, H^{14} , J 11.4, 15.0 Гц), 6.36 дд (1H, H^{10} , J 1.8, 6.1 Гц), 6.95 д (1H, H^{13} , J 11.3 Гц), 7.47 дд (1H, H^9 , J 1.9, 6.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125.77 МГц), δ , м.д.: 14.05, 22.51, 24.72, 26.69, 28.50, 30.76, 31.45, 33.43, 33.50, 43.51, 51.56, 125.67, 125.99, 131.50, 131.72, 135.06, 135.38, 146.96, 160.69, 173.94, 197.43. HRMS (ESI): найдено, 330.2209; вычислено, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$: 330.2231. Масс-спектр (APCI) m/z (%): 330 (90) $[\text{M}]^+$, 299 (10) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 259 (100) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанного исследования реализована оригинальная схема полного синтеза метилового эфира природного 15-дезоксиде- $\Delta^{12,14}$ -PGJ₂, описаны интересные и синтетически полезные превращения: циклопропанирование аллилсиланов с EWG-заместителями, миграция TMS-группы в реакции эпоксидирования, миграция ацетатной группы при попытке снятия TBS-группы действием TBAF, окисление кислородом воздуха аллилсилана с γ -формильной группой под действием DBU, синтез различных новых функционализированных хиральных блоков, представляющих интерес как индивидуально, так и в качестве исходных в исследованиях полного синтеза циклопентаноидов и биологически активных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Исследован синтетический потенциал базисного (3aR,6R,6aS)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1*H*-циклопента(с)фуран-1-она в направлении к трансформированным блокам, пригодным для встраивания боковых цепей и создания системы кольцевого циклопентенона 15d-PGJ₂ и родственных соединений.

2. В ходе изучения химических свойств (3aR,6R,6aS)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1*H*-циклопента(с)фуран-1-она обнаружены новые, представляющие синтетический интерес превращения и переходы:

а) окисление ((1R,4R,5S)-2-(((трет-бутил(диметилсилил))окси)-метил)-4-триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил)метанола *m*-CPBA наряду с ожидаемым продуктом протодесилилирования дает аномальный продукт 1,2-миграции Me₃Si-группы с одновременным «встраиванием» бензоатной группы вместо силана. Стереохимический результат реакции объяснен направляющим влиянием объемной Me₃Si-группы;

б) в тризамещенных *all-cis*-4R-5-CH₂OTBS-циклопент-2-ен-1-онах в основных средах наблюдается 1,5-миграция силильной группы из первичной на вторичную гидроксильную группу;

с) описан необычный пример стереоспецифичного введения гидроксильной группы окислением аллилсилана, содержащего формильную функцию в γ -положении кислородом воздуха в присутствии DBU. В предложенном механизме показано стабилизирующее влияние соседней силиановой группой (α -эффект) и ее направляющее действие.

3. Аллиловые триметилсилилциклопент-2-ены, содержащие при C-5 заместитель с активированной двойной связью претерпевают в системе *n*-Bu₄NF-THF внутримолекулярное циклопропанирование с образованием соответствующих бициклов топологии (3.1.0)гекс-2-енов. Обоснован «пуш-пулл»-типа механизм образования бициклических карбациклов.

4. При изучении химических свойств базисного блока и его производных получены функционализированные, хиральные вицинально-тризамещенные цикlopентенолы, на основе которых реализована новая схема полного синтеза метилового эфира 15d-PGJ₂.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

BINOL – 1,1'-би-2-нафтол	NOE – ядерный эффект
Вос – <i>трет</i> -бутоксикарбонил	Оверхаузера
COSY – корреляционная спектроскопия	Охоне [®] – 2KHSO ₅ ·KHSO ₄ ·K ₂ SO ₄
CSA - камфорсульфокислота	PCC – пиридинийхлорхромат
DBU – 1,8-дiazобикаклоундецен	PPTS – <i>пара</i> -толуилсульфонат пиридиния
DCM – хлористый метилен	TBAF – тетрабутиламмоний фторид
<i>de</i> – диастереомерный избыток	TBSCl/TBDMSCl – <i>трет</i> -бутилдиметилхлоросилан
DIВАН/ДИБАГ – диизобутилалюминий гидрид	TEA – триэтиламин
DIPEA – диизопропилэтиламин	TFA – трифторуксусная кислота
DMDO – диметилдиоксиран	THF/ТГФ – тетрагидрофуран
DMFA – диметилформаид	TMS – триметилсилил
DMSO – диметилсульфоксид	
<i>dr</i> – диастереомерное соотношение	
<i>ee</i> – энантиомерный избыток	
EWG – электронакцепторная группа	
<i>m</i> -CPBA – <i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота	
HMBC – гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия	
МOM – метоксиметил	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chabaud, L. Allylsilanes in Organic Synthesis – Recent Developments / L. Chabaud, P. James, Y. Landais // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – P. 3173-3199.
2. Fleming, I. Stereochemical Control in Organic Synthesis Using Silicon-Containing Compounds / I. Fleming, A. Barbero, D. Walter // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 2063-2192.
3. Allais, F. Desymmetrisation of Cyclopentadienylsilane by Asymmetric Cyclopropanation / F. Allais, R. Angelaud, B. Camuzat-Dedenis [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 6. – P. 1069-1073.
4. Fleming, I. The chemistry of an allylsilane: The synthesis of a prostaglandin intermediate and of loganin / I. Fleming, B.-W. Au-Yeung // *Tetrahedron.* – 1982. – V. 37. – P. 13-24.
5. Ramachandran, P. Allylsilanes, Allylstannanes, and Related Compounds / P. V. Ramachandran, D. R. Nicponski, P. D. Gagare // *Comprehensive Organic Synthesis II.* – V. 2. – P. 72-147.
6. Sommer, L. Further Studies of β -Eliminations Involving Silicon / L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 2869-2872.
7. Hosomi, A. Syntheses of γ,δ -unsaturated alcohols from allylsilanes and carbonyl compounds in the presence of titanium tetrachloride / A. Hosomi, H. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – V. 16. – P. 1295-1298.
8. Kira, M. Regiospecific and highly stereoselective allylation of aldehydes with allyltrifluorosilane activated by fluoride ions / M. Kira, M. Kobayashi, H. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – V. 28. – P. 4081-4084.
9. Kira, M. Chemistry of organosilicon compounds. 240. Pentacoordinate allylsilicates: characterization and highly stereoselective reaction with aldehydes / M. Kira, K. Sato, H. Sakurai // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 4599-4602.
10. Denmark, S. On the stereochemistry of allylmetal-aldehyde condensations. Preliminary communication / S. E. Denmark, E. J. Weber // *Helv. Chim. Acta.* – 1983. – V. 66. – P. 1655-1660.

11. Denmark, S. Stereochemistry of allylmetal-aldehyde condensations. 2. Allylstannanes / S. E. Denmark, E. J. Weber // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P. 7970-7971.
12. Asymmetric allylsilane-mediated carbocyclization: A highly enantiospecific synthesis of (1*S*, *S*)-(+)-2-methyl-3-cyclopenten-1-ol / K. Mikami, T. Maeda, N. Kishi [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – V. 25. – P. 5151-5154.
13. Reynolds, W. Substituent effects of the groups $\text{CH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{C}$ to Pb) and $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Si}$ to Pb) from proton and carbon-13 chemical shift measurements on 4-substituted styrenes / W. F. Reynolds, G. K. Hamer, A. R. Bassindale // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2.* – 1977. – V. 7. – P. 971-974.
14. Hosomi, A. 2-Alkoxy carbonylallyltrimethylsilanes as new reagents of 2-alkoxy carbonylallylation of electrophiles / A. Hosomi, H. Hashimoto, H. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – V. 21. – P. 951-954.
15. Erythroselectivity in addition of γ -substituted allylsilanes to aldehydes in the presence of titanium chloride / T. Hayashi, K. Kabeta, I. Hamachi [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 2865-2868.
16. Uenishi, J. Synthesis and reaction of bromoallylsilane: a short access to β,γ -disubstituted α -methylene- γ -butyrolactone / J. Uenishi, M. Ohmi // *Heterocycles.* – 2003. – V. 61. – P. 365-376.
17. Uno, H. Regioselective carboxylation of silicon-stabilized allylic carbanions and the synthetic utility of 2-silyl-3-butenates / H. Uno // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1986. – V. 59. – P. 2471-2479.
18. TiCl_4 promoted reaction of aldehydes with 1,5-dienyl allylsilanes: addition accompanied by cyclization / G. Vidari, M. P. Bonicelli, L. Anastasia [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 3471-3474.
19. Maeda, K. Enolate Formation from α -Iodoaldehydes and α -Iodoketones by Means of Allylsilane-Titanium Tetrachloride and Its Application to an Aldol Reaction // K. Maeda, H. Shinokubo, K. Oshima // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 4558-4560.

20. γ -Silylated α,β -unsaturated amides – Preparation by (1,5)-sigmatropic rearrangement and use as masked dienolate equivalents in carbonyl condensations / J. R. Green, B. I. Alo, M. Majewski [et al.] // *Can. J. Chem.* – 2009. – V. 87. – P. 745-759.
21. Boron trihalide mediated haloallylation of aryl aldehydes: reaction and mechanistic insight / M.-L. Yao, S. Borella, T. Quick [et al.] // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 6. – P. 776-778.
22. Maeta, H. Unexpected outcome of NbCl₅-promoted Sakurai reaction: Mechanistic implications relevant to C₄H₇⁺ species / H. Maeta, T. Nagasawa, Y. Handa // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36. – P. 899-902.
23. Wei, Z. Lewis acid promoted condensation of carbonyl compounds with alkoxyallylsilanes synthesis of substituted tetrahydropyrans / Z. Y. Wei, J. S. Li, D. Wang // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – V. 28. – P. 3441-3444.
24. Coppi, L. Synthesis of 4-halotetrahydropyrans from allylsilanes and carbonyl compounds in the presence of Lewis acids / L. Coppi, A. Ricci, M. Taddei // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – V. 28. – P. 973-976.
25. Sabitha, G. A Sakurai–Prins–Ritter reaction sequence for the diastereoselective synthesis of 4-amidotetrahydropyrans catalyzed by bismuth triflate / G. Sabitha, M. Bhikshapathi, S. Nayak // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – P. 5727-5731.
26. HBF₄·OEt₂ as a versatile reagent for the Hosomi–Sakurai allylation and Prins cyclization: one-pot synthesis of symmetrical 4-fluorotetrahydropyrans / J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, B. Anusha [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V. 51. – P. 2872-2874.
27. Ullapu, P. Intermolecular double Prins-type cyclization: a facile and efficient synthesis of 1,6-dioxecanes / P.R. Ullapu, S.-J. Min, S.N. Chavre // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 2196-2200.
28. Bhunia, S. Pt(II)-catalyzed synthesis of 9-oxabicyclo(3.3.1)nona-2,6-dienes from 2-alkynyl-1-carbonylbenzenes and allylsilanes by an allylation/annulation cascade / S. Bhunia, K.-C. Wang, R.-S. Liu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 5063-5066.
29. Domino allylation and cyclization of ortho-alkynylbenzaldehydes with allyltrimethylsilane catalyzed by Pd(II)–Cu(II) bimetallic systems / N. Asao, C. S. Chan, K. Takahashi [et al.] // *Tetrahedron.* – 2005. – V. 61. – P. 11322-11326.

30. Flexible strategy for syntheses of spirooxindoles using palladium-catalyzed carbosilylation and Sakurai-type cyclization / M. Nakajima, H. Kamisaki, C. Tsukano [et al.] // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – P. 1828-1831.
31. Nishigaichi, Y. Stereospecific formation of deuterated homoallyl alcohols by Lewis acid-promoted reactions of allyltin and allylsilicon reagents toward aldehydes / Y. Nishigaichi, A. Takuwa // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 3045-3047.
32. Pulido, F. Pd-catalyzed cross-coupling of allylsilane-vinylcopper species with aryl and vinyl halides: the first total synthesis of (–)-nomadone / F. J. Pulido, A. Barbero, C. García // *Tetrahedron.* – 2009. – V. 65. – P. 5535-5540.
33. Indium compound-catalyzed deoxygenative allylation of aromatic ketones by a hydrosilane–allylsilane system / M. Yasuda, Y. Onishi, T. Ito [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 2425-2428.
34. Indium(III) Chloride/Chlorotrimethylsilane as a Highly Active Lewis Acid Catalyst System for the Sakurai–Hosomi Reaction / Y. Onishi, T. Ito, M. Yasuda [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – V. 2002. – P. 1578-1581.
35. Aggarwal, V. Sc(OTf)₃, an Efficient Catalyst for Addition of Allyltrimethylsilane to Aldehydes; Chemoselective Addition to Aldehydes in Presence of Ketones and in situ Acylation (3 Component Coupling) / V. K. Aggarwal, G. P. Vennall // *Synthesis.* – 1998. – V. 12. – P. 1822-1826.
36. Yang, Y. Yb(OTf)₃ catalysed allylation of the hydrates of α -keto aldehydes and glyoxylates with allylsilane / Y. Yang, M. Wang, D. Wang // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 17. – P. 1651-1652.
37. LiBF₄-Catalyzed three-component coupling of an aldehyde, acetic anhydride and allyltrimethylsilane/TMSCN / J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, P. Vishnumuthy [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P. 5915-5918.
38. Tsukazaki, M. 2-(N,N-diethylcarbamoyloxy)allylsilane. Dual reactivity with α,α' -acetone dianion and allene 1,2-dipole equivalency / M. T. Tsukazaki, V. Snieckus // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – P. 411-414.

39. Mesoporous aluminosilicate-catalyzed allylation of aldehydes with allylsilanes / S. Ito, H. Yamaguchi, Y. Kubota [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50. – P. 2967-2969.
40. Panchenko, S. The Hosomi–Sakurai allylation in hexafluoroisopropanol: solvent promotion effect / S. P. Panchenko, S. A. Runichina, V. V. Tumanov // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 21. – P. 226-228.
41. Davis, A. Superacid catalysis of the addition of allylsilanes to carbonyl compounds / A. P. Davis, M. J. Jasper // *Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1990. – V. 17. – P. 1176-1178.
42. Nishitani, K. A facile synthesis of bicyclic α -methylene- γ -lactones by intramolecular cyclization of allylsilylated aldehydes / K. A. Nishitani, K. Yamakawa // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – V. 28. – P. 655-658.
43. About the Stereoelectronics of the Intramolecular Addition of Allylsilanes to Aldehydes / M. Schlosser, L. Franzini, C. Bauer [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 7. – P. 1909-1914.
44. Nishitani, K. Asymmetric synthesis of α -methylene- γ -butyrolactones fused to carbocyclic rings via the Hosomi reaction of chiral allylsilanes / K. Nishitani, K. Yamakawa // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – V. 32. – P. 387-390.
45. Jervis, P. Stereoselective synthesis of 3,4-disubstituted tetrahydrofurans and 2,3,4-trisubstituted tetrahydrofurans using an intramolecular allylation strategy employing allylsilanes / P. J. Jervis, B. M. Kariuki, L. R. Cox // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – P. 2514-2518.
46. Zacuto, M. Tandem Intramolecular Silylformylation–Allylsilylation / M. J. Zacuto, J. L. Leighton // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8587-8588.
47. Sarkar, T. Allylsilanes in organic synthesis: A facile intramolecular allyl transfer, evidence for a non-concerted process / T. K. Sarkar, N. H. Andersen // *Tetrahedron Lett.* – 1978. – V. 19. – P. 3513-3516.
48. Nishitani, K. Total Synthesis of (\pm)-Diplophyllin Using Intramolecular Cyclization of ω -Formyl- β -alkoxycarbonylallylsilane / K. Nishitani, J. Suzuki, H. Ishibashi // *Heterocycles.* – 1994. – V. 39. – P. 43.

49. Hayashi, T. Optically active allylsilanes. 2. High stereoselectivity in asymmetric reaction with aldehydes producing homoallylic alcohols / M. Konishi, M. Kumada // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 4963-4965.
50. Nativi, C. Acyclic stereoselection in the reaction of chiral allylsilanes with electrophiles / C. Nativi, P. Giovanni, M. Taddei // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – V. 32. – P. 1583-1586.
51. Allylsilanes derived from aminoacids in the synthesis of piperidine and pyrrolidins derivatives / M. Franciotti, A. Mann, A. Mordini [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – P. 1355-1358.
52. Coppi, L. C-centred optically active organosilanes. 2. Application to enantioselective allylation of carbonyl compounds / L. Coppi, A. Mordini, M. Taddei // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – V. 28. – P. 969-972.
53. Li, D. Synthesis of alpha-arylated allylsilanes through palladium-catalyzed gamma-selective allyl-aryl coupling / D. Li, T. Tanaka, H. Ohmiya, M. Sawamura // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – P. 3344-3347.
54. Suginome, M. Solid-Phase Synthesis and Asymmetric Reactions of Polymer-Supported Highly Enantioenriched Allylsilanes / M. Suginome, T. Iwanami, Y. Ito // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 4356-4357.
55. Stereoselective Synthesis of γ -Substituted (Z)-Allylic Boranes via Kinetically Controlled Hydroboration of Allenes with 10-TMS-9-borabicyclo(3.3.2)decane / J. Kister, A. C. DeBaillie, R. Lira [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 14174-14175.
56. Shing, T. Asymmetric Hosomi–Sakurai Reaction of Allylsilanes Containing Arabinose-Derived Alcohols as Chiral Auxiliaries // T. K. M. Shing, L.-H. Li // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62. – P. 1230-1234.
57. Hayashi, T. Optically active allylsilanes. 4. Enantioselective allylation of aldehydes with an optically active allylsilane / T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 281-282.

58. Huang, H. Organosilanes in Synthesis: Application to an Enantioselective Synthesis of Methyl-L-callipeltose / H. Huang, J. S. Panek // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 1991-1993.
59. D'Aniello, F. A stereoselective method for the preparation of HIV-1 protease inhibitors based on the Lewis acid mediated reaction of allylsilanes and N-Boc .alpha.-amino aldehydes / F. D'Aniello, M. Taddei // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – P. 5247-5250.
60. Dramatic changes in diastereoselectivity with the quantity of titanium tetrachloride used in Lewis acid mediated reactions of allylsilane with α -amino aldehydes / S.-I. Kiyooka, M. Nakano, F. Shiota [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54. – P. 5409-5411.
61. Pospíšil, J. Highly Diastereoselective Silyl-Modified Sakurai Multicomponent Reaction / J. Pospíšil, T. Kumamoto, I.E. Markó / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3357-3360.
62. Total Synthesis of (+)-Mycotrienol and (+)-Mycotrienin I: Application of Asymmetric Crotylsilane Bond Constructions / C. E. Masse, M. Yang, J. Solomon [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 4123-4134.
63. Dias, L. Chiral Allylsilane Additions to Chiral α -Substituted Aldehydes / L. C. Dias, R. Giacomini // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1998. – V. 9. – P. 357-369.
64. Dias, L. On 1,4-diastereoselectivity in the chiral allylsilane addition to chiral α -substituted aldehydes / L. C. Dias, R. Giacomini // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 5343-5346.
65. Shanmuganathan, K. Chelation controlled allylation of aldehydes with a chiral allylsilylene derived from (-)-10-phenylpinanediol / K. Shanmuganathan, L. G. French, B. L. Jensen // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 1994. – V. 5. – P. 797-800.
66. Suginome, M. Asymmetric Synthesis of Cyclic Alkenes via Cyclization of Enantioenriched Allylsilanes / M. Suginome, T. Iwanami, A. Yamamoto [et al.] // *Synlett.* – 2001. – SI. – P. 1042-1045.
67. Bode, J. Facile enantioselective synthesis of a key homoallylic alcohol building block for polyketide synthesis: TiF₄-BINOL catalyzed allylsilylation with allyl

trimethylsilane / J. W. Bode, D. R. Jr. Gauthier, E. M. Carreira // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 24. – P. 2560-2561.

68. Gauthier, D. Catalytic, Enantioselective Addition of Allylsilanes to Aldehydes: Generation of a Novel, Reactive Ti(IV) Complex from TiF₄ / D. R. Jr. Gauthier, E. M. Carreira // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1996. – V. 35. – P. 2363-2365.

69. Evans, D. Asymmetric, anti-Selective Scandium-Catalyzed Sakurai Additions to Glyoxyamide. Applications to the Syntheses of N-Boc D-Alloisoleucine and D-Isoleucine / D. A. Evans, Y. Aye, J. Wu // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8. – P. 2071-2073.

70. Furuta, K. Chiral (Acyloxy)borane Catalyzed Asymmetric Allylation of Aldehydes / K. Furuta, M. Mouri, H. Yamamoto // *Synlett.* – 1991. – V. 8. – P. 561-562.

71. Suginome, M. Enantioface-Selective Palladium-Catalyzed Silaboration of Allenes via Double Asymmetric Induction / M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 11174-11174.

72. McCubbin, J. Enantioselective Allylation and Crotylation of in situ Generated β,γ -Unsaturated Aldehydes / J. A. McCubbin, M. L. Maddess, M. Lautens // *Synlett.* – 2011. – V. 19. – P. 2857-2861.

73. Akiyama, T. Preparation of Oxetanes by Zirconium(IV) Chloride Promoted Cycloaddition of Allylsilane to Aldehydes / T. Akiyama, M. Yamanak // *Synlett.* – 1996. – V. 11. – P. 1095-1096.

74. Peng, Z. Benzhydryldimethylsilyl Allylic Silanes: Syntheses and Applications to (3+2) Annulation Reactions / Z.-H. Peng, K. A. Woerpel // *Org. Lett.* – 2000. – V. 2. – P. 1379-1381.

75. Takuwa, A. Allylsilylation and stannylation of 1,2-diketones using bifunctional allylsilane–allylstannane reagents via photoinduced electron transfer reaction / A. Takuwa, H. Saito, Y. Nishigaichi // *Chem. Commun.* – 1999. – V. 19. – P. 1963-1964.

76. Intramolecular cyclization of tert-butyldiphenylallylsilane units and carbonyl groups: allylsilane terminated cyclization versus the ene reaction / A. Barbero, P. Castreño, C. García [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66. – P. 7723-7728.

77. Yamamoto, Y. Synthesis of Functionalized Allylsilicone Compounds via Rhodium-Catalyzed Conjugate Addition of (E)- or (Z)-(3-Trimethylsilyl-1-

propenyl)boronic Acids to Enones / Y. Yamamoto, M. Fujita, N. Miyaura // *Synlett.* – 2002. – V. 5. – P. 767.

78. Jisheng, L. Preparation of bicyclo(5.3.0)decan-1-ols from the tandem anionic oxy-Cope rearrangement/allylsilane cyclization of 1,2-divinylcyclohexanols / L. Jisheng, T. Gallardo, J. B. White // *J. Org. Chem.* – 1990. – V. 55. – P. 5426-5428.

79. Lee, T. Chemoselective reaction of bifunctional aldehydo allylsilanes / T. V. Lee, F. S. Roden // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – V. 31. – P. 2067-2068.

80. Molander, G. Chelation control in the intramolecular addition of allylsilanes to carbonyl electrophiles / G. A. Molander, S. W. Andrews // *Tetrahedron.* – 1988. – V. 44. – P. 3869-3888.

81. Ojima, I. Asymmetric addition of allyltrimethylsilane to (–)-menthyl pyruvate and phenylglyoxylate / I. Ojima, Y. Miyazawa, M. Kumagai // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1976. – V. 22. – P. 927-928.

82. The enantioselective allylation and crotylation of sterically hindered and functionalized aryl ketones: convenient access to unusual tertiary carbinol structures / N. Z. Burns, B. M. Hackman, P. Y. Ng [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3811-3813.

83. Wadamoto, M. Stereochemical Studies of Ag-Catalyzed Hosomi-Sakurai Reaction Using Chiral Silanes / M. Wadamoto, M. Naodovic, H. Yamamoto // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – V. 30. – P. 5132-5133.

84. Akiyama, T. Stereoselective Synthesis of Tetrahydrofuran by Diastereoselective (3+2) Cycloaddition Reaction of Chiral Allylsilane with α -Keto Ester / T. Akiyama, S. Funaki, K. Fuchibe // *Heterocycles.* – 2006. – V. 67. – P. 369-374.

85. Micalizio, G. Studies on the Synthesis of Pectenotoxin II: Synthesis of a C(11)–C(26) Fragment Precursor via (3+2)-Annulation Reactions of Chiral Allylsilanes / G. C. Micalizio, W. R. Roush // *Org. Lett.* – 2001. – V. 3. – P. 1949-1952.

86. Peng, Z. Synthesis of (±)-5-epi-Citreoviral and (±)-Citreoviral and the Kinetic Resolution of an Allylic Silane by a (3+2) Annulation / Z.-H. Peng, K. A. Woerpel // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – P. 2945-2948.

87. Catalytic asymmetric (3+2) annulation of allylsilanes with isatins: synthesis of spirooxindoles / N. V. Hanhan, N. R. Ball-Jones, N. T. Tran [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 989-992.
88. Pardo, R. Conjugate addition of allylsilanes to α,β -enones. Obtention of cyclobutyl derivatives / R. Pardo, J.-P. Zahra, M. Santelli // *Tetrahedron Lett.* – 1979. – V. 47. – P. 4557-4560.
89. Schmidt, A. Cycloadditions of Allylsilanes - Part 22. Stereoselective Synthesis of Cyclopentanes and Cyclobutanes by Lewis Acid Promoted (3+2) and (2+2) Cycloadditions of Allylsilanes / A. W. Schmidt, H.-J. Knölker // *Synlett.* – 2010. – V. 15. – P. 2207-2239.
90. Cyclobutane ring formation by triflic imide catalyzed (2+2)-cycloaddition of allylsilanes / K. Takasu, N. Hosokawa, K. Inanaga [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – V. 47. – P. 6053-6056.
91. Stereochemical course of the allylsilane based cyclopentane annulation / R. L. Danheiser, T. Takahashi, B. Bertók [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – V. 34. – P. 3845-3848.
92. Cycloadditions of Allylsilanes, Part 12. Regio- and Stereoselective Transformations of Silylbicyclo(n.3.0)alkanes / H.-J. Knölker, N. Foitzik, C. Gabler [et al.] // *Synthesis.* – 1999. – V. 1. – P. 145-151.
93. Knölker, H. (3+2) Cycloadditions of Allylsilanes, Part 5.1 Synthesis of Bicyclo(3.3.0)octanes by Domino (3+2) Cycloadditions of Allylsilanes and 3-Butyn-2-one / H.-J. Knölker, R. Graf // *Synlett.* – 1994. – V. 2. – P. 131-133.
94. Formal (2+3) Cycloaddition between Substituted Phenols and Allylsilane / D. Bérard, L. Racicot, C. Sabot [et al.] // *Synlett.* – 2008. – V. 7. – P. 1076-1080.
95. Dey, R. On the (3+2) Annulation of Cyclic Allylsilanes with N-Phenyltriazolinedione: An Enantio- and Diastereoselective Synthesis of cis-1,3-Diaminocyclitols / R. T. Dey, T. K. Sarkar // *J. Org. Chem.* – 2010. – V. 75. – P. 4521-1529.

96. A reinvestigation of the reaction of allylsilanes with N-phenyltriazolinedione: stereoselective synthesis of substituted urazoles by (3+2) cycloaddition / R. T. Dey, S. A. Haque, A. Hazra [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P. 6671-6673.
97. Dey, R. On the (3+2) Annulation of Cyclic Allylsilanes with N-Phenyltriazolinedione: An Enantio- and Diastereoselective Synthesis of cis-1,3-Diaminocyclitols / R. T. Dey, T. K. Sarkar // *J. Org. Chem.* – 2010. – V. 75. – P. 4521-4529.
98. Hosomi, A. Chemistry of organosilicon compounds. 99. Conjugate addition of allylsilanes to α,β -enones. A New method of stereoselective introduction of the angular allyl group in fused cyclic α,β -enones / A. Hosomi, H. Sakurai // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 1673-1675.
99. Efficient Addition of Allylsilanes to α,β -Enones Using Catalytic Indium and Trimethylsilyl Chloride / P. H. Lee, D. Seomoon, S. K. K. Nagaiah [et al.] // *Synthesis.* – 2003. – V. 14. – P. 2189-2193.
100. Fallan, C. Ytterbium-Catalyzed Conjugate Allylation of Alkylidene Malonates / C. Fallan, P. F. Quigley, H. W. Lam // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 4112-4118.
101. IBX/Sc(OTf)₃-promoted one-pot oxidative conjugate addition of allyltrimethylsilane to Baylis–Hillman adducts / J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. P. Singh [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P. 7546-7548.
102. Naruta, Y. Lewis acid mediated allylation of 2-alkanoyl-1,4-quinones with allylsilane and allylstannane / Y. Naruta, H. Uno, K. Maruyama // *Tetrahedron Lett.* – 1981. – V. 22. – P. 5221-5224.
103. On the Way to an Oxidative Hosomi-Sakurai Reaction / C. Sabot, B. Commare, M.-A. Duceppe [et al.] // *Synlett.* – 2008. – V. 20. – P. 3226-3230.
104. Wu, M. Conjugate addition of allylsilanes to α,β -unsaturated N-acyloxazolidinones / M.-J. Wu, J.-Y. Yeh // *Tetrahedron.* – 1994. – V. 50. – P. 1073-1082.
105. Danheiser, R. Conjugate addition of allylsilanes to α,β -unsaturated acylsilanes / R. L. Danheiser, D. M. Fink // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 2509-2512.
106. Allylsilane addition on C-13 of 11-methoxycarbonyl-17-acetyl-1,3,5(10),13(17)-gonatetraenes: a straightforward route to introduce an 18 α -methyl group / P.-Y.

- Michellys, P. Maurin, H. Pellissier [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 4339-4342.
107. Schinzer, D. Intramolecular cyclizations of allyl- and propargylsilanes / D. Schinzer, S. Sólyom, M. Becker // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 1831-1834.
108. Furman, B. Tetrabutylammonium triphenyldifluorosilicate (TBAT) initiated intramolecular addition of allylsilanes to 2,3-dihydro-4-pyridones. A novel route for the stereoselective construction of indolizidine systems / B. Furman, M. Dziedzic // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – P. 6629-6632.
109. Majetich, G. Allylsilane initiated carbocyclizations / G. Majetich, R. Desmond, A. M. Casares // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 1913-1916.
110. Chemoselectivity in the conjugate addition of allylsilane to Michael acceptors / G. Majetich, A. M. Casares, D. Chapman [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 1909-1912.
111. Kuroda, C. Synthesis of spiro(4.5)decane ring system through allylsilane promoted spiroannulation / C. Kuroda, Y. Hirono // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 6895-6896.
112. Intermolecular Trapping of the Nazarov Intermediate: Domino Electrocyclization / S. Giese, L. Kastrup, D. Stiens [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 1970-1973.
113. Huh, C. One-Pot Synthesis of Lactams Using Domino Reactions: Combination of Schmidt Reaction with Sakurai and Aldol Reactions / C. W. Huh, G. K. Somal, C. E. Katz // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 7618-7626.
114. Miura, K. Allylsilylation of Carbon–Carbon and Carbon–Oxygen Unsaturated Bonds via a Radical Process / K. Miura, H. Saito, T. Nakagawa // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 5740-5741.
115. Synthesis of Functionalized Allylsilanes Using 3-(Stannyl)-2-(silylmethyl)propene / K.-T. Kang, T. M. Sung, J. K. Kim [et al.] // *Synth. Commun.* – 1997. – V. 27. – P. 1173-1181.

116. Gold-Catalyzed Deoxygenative Nazarov Cyclization of 2,4-Dien-1-als for Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Cyclopentenenes / C.-C. Lin, T.-M. Teng, C.-C. Tsai [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 16417-16423.
117. Regioselectivity in intramolecular addition of allylsilanes to conjugated dienones / G. Majetich, K. Hull, J. Defauw [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 2747-2750.
118. Majetich, G. Intramolecular additions of allylsilanes to conjugated dienones: Two syntheses of (\pm)-*epi-widdrol* / G. Majetich, K. Hull // *Tetrahedron.* – 1987. – V. 43. – P. 5621-5635.
119. Zhao, C. A β -lactone-based route to cyclopentanes via intramolecular allylsilane additions. An unexpected friedel-crafts alkylation / C. Zhao, D. Romo // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – P. 6537-6540.
120. Fujisawa, T. Highly regio- and stereoselective ring-opening reaction of γ -alkenyl- γ -butyrolactones using allylsilanes-trimethyloxonium salt to afford methyl (*e*)-4,8-alkadienoates / T. Fujisawa, M. Kawashima, S. Ando // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – V. 25. – P. 3213-3216.
121. Lewis Acid promoted tandem intermolecular Diels-Alder/intramolecular allylation reactions of silyl-substituted 1,3-butadienes leading to multisubstituted 7-norbornenones and related polycyclic compounds / D. Li, G. Liu, Q. Hu [et al.] // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 5433-5436.
122. Pellissier, H. Preparation of trifluoromethyl-substituted alcohols from allylsilanes and trifluoroacetic anhydride / H. Pellissier, S. Wilmouth, M. Santelli // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – P. 5107-5110.
123. Transformation of allylsilanes into allylamines via phenyltellurinylation / N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – V. 29. – P. 4949-4952.
124. Hayashi, T. Preparation of optically active allylsilanes by catalytic asymmetric hydrosilylation of 1-arylbutadienes / T. Hayashi, K. Kabeta // *Tetrahedron Lett.* – 1985. – V. 26. – P. 3023-3026.
125. Two-step synthesis of allylic silicon derivatives from enones / D. Pandy-Szekeres, G. Dél  ris, J.-P. Picard [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – V. 21. – P. 4267-4270.

126. A new method for regioselective synthesis of α -substituted allylsilanes and its application to the synthesis of e- and z-tagetones / M. Ochiai, K. Sumi, E. Fujita [et al.] // *Chem. Pharm. Bull.* – 1983. – V. 31. – P. 3346-3349.
127. Nakanishi, S. Allylation of acyl halides adjacent to (η^4 -diene)Fe(CO)₃ fragment with allylsilanes / S. Nakanishi, K. Kumeta, Y. Otsuji // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 3727-3728.
128. Kuroda, C. Synthesis of α -Methylene- γ -lactone Fused to Seven, Eight, and Fourteen-membered Carbocycle through Intramolecular Cyclization of Functionalized Allylsilane with Acid Chloride / C. Kuroda, S. Anzai // *Chem. Lett.* – 1998. – V. 27. – P. 875-876.
129. Intramolecular Cyclization of (2-Functionalized Allyl)trimethylsilane with Acid Chloride. Synthesis of Two Guaianolide-Type α -Methylene γ -Lactones / C. Kuroda, K. Kobayashi, A. Koito [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2001. – V. 74. – P. 1947-1961.
130. Ojima, I. 3-TMS-cyclopentene-1 a new reagent for the synthesis of cyclopentene derivatives / I. Ojima, M. Kumagai, Y. Miyazawa // *Tetrahedron Lett.* – 1977. – V. 18. – P. 1385-1388.
131. Facile Aluminum(III) Chloride Catalyzed Preparation of β,γ -Unsaturated O-Aryl Esters from Allylsilanes and Aryl Chloroformates / G. A. Olah, D. S. VanVliet, Q. Wang [et al.] // *Synthesis.* – 1995. – V. 2. – P. 159-161.
132. Horiuchi, Y. Titanium Tetrachloride-Induced Three-Component Coupling Reaction of α -Haloacylsilane, Allylsilane, and Carbonyl Compound / Y. Horiuchi, K. Oshima, K. Utimoto // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 4483-4486.
133. Roberson, C. The (3+2) Annulation of Allylsilanes and Chlorosulfonyl Isocyanate: Stereoselective Synthesis of 2-Pyrrolidinones / C. W. Roberson, K. A. Woerpel // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – P. 1434-1435.
134. Cu-catalyzed asymmetric conjugate additions of dialkyl- and diarylzinc reagents to acyclic beta-silyl-alpha,beta-unsaturated ketones. Synthesis of allylsilanes in high diastereo- and enantiomeric purity / M. A. Kacprzyński, S. A. Kazane, T. L. May [et al.] // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 3187-3190.

135. Capperucci, A. Fluoride Ion Induced Thiophilic Addition of Allylsilanes to Thioketones / A. Capperucci, M. C. Ferrara, A. Degl'Innocenti // *Synlett.* – 1992. – V. 11. – P. 880-882.
136. Mann, A. The reaction of allylsilanes with phenylthioacetals in the presence of aluminium trichloride / A. Mann, A. Ricci, M. Taddei // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – V. 29. – P. 6175-6176.
137. Wada, M. Chemoselective reaction of allylsilanes with α -chlorosulfides containing a carbonyl group / M. Wada, T. Shiegehisa, K.-y. Akiba // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 1711-1714.
138. Westerlund, C. Electrophilic substitution of allylsilanes: synthesis of β,γ -unsaturated 1,3-dithianes / C. Westerlund // *Tetrahedron Lett.* – 1982. – V. 23. – P. 4835-4838.
139. Hermans, B. Lewis Acid Mediated Reaction of Selenoacetals with Allylsilanes and Allylstannanes: Synthesis of Homoallylselenides / B. Hermans, L. Hevesi // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1994. – V. 103. – P. 257-262.
140. Flemer, S. Selenol Protecting Groups in Organic Chemistry: Special Emphasis on Selenocysteine Se-Protection in Solid Phase Peptide Synthesis / S. Flemer // *Jr. Molecules.* – 2011. – V. 16. – P. 3232-3251.
141. Silveira, C. Selenium Stabilized Carbenium Ions on Organic Synthesis / C. C. Silveira, E. L. Larghi // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1998. – V. 9. – P. 327-340.
142. Iodine (III)-Mediated Intramolecular Cyclization of Hydroxy Allylsilanes : Synthesis of 5- or 6-Membered β -Methylene Cyclic Ethers / M. Ochiai, E. Fujita, M. Arimoto [et al.] // *Chem. Pharm. Bull.* – 1985. – V. 33. – P. 989-997.
143. Ochiai, M. Iodine (III)-Mediated Allylation of Aromatic Compounds and Alcohols Using Allylmetal (Group IVb) Compounds / E. Fujita, M. Arimoto, H. Yamaguchi // *Chem. Pharm. Bull.* – 1985. – V. 33. – P. 41-47.
144. Lee, K. Reaction of allyltrimethylsilane with an aromatic compound using hypervalent organoiodine compound: A new allylation of aromatic compounds / K. Lee, D. Y. Kim, D. Y. Oh // *Tetrahedron Lett.* – 1988. – V. 29. – P. 667-668.

145. Ochiai, M. Oxidation of 2-substituted allylsilane to conjugated enal using hypervalent organoiodine compound and synthesis of α -methylene γ - and δ -lactones / M. Ochiai, E. Fujita // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 777-780.
146. Copper-catalyzed trifluoromethylation of allylsilanes / R. Shimizu, H.; Egami, Y.; Hamashima [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 4577-4580.
147. Viswanathan, G. Novel Stereoselective Cyclization to Functionalized Dihydropyrans / G. S. Viswanathan, J. Yang, C.-J. Li // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – P. 993-995.
148. Cassidy, J. Stereoselective Synthesis of 2,3,5-Trisubstituted Tetrahydrofurans by an Allyl Silane Metathesis - Nucleophilic Addition Sequence / J. H. Cassidy, S. P. Marsden, G. Stemp // *Synlett.* – 1997. – V. 12. – P. 1411-1413.
149. Crowe, W. Preparation of allylsilanes via cross-metathesis / W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – P. 2117-2120.
150. Mayr, H. Synthesis of allylazo compounds by reactions of aryldiazonium salts with allylsilanes / H. Mayr, K. Grimm // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – P. 1057-1059.
151. 1,5-Hydride Shift in the Aluminum Chloride Promoted Allylsilylation of 5-Silyl-1-alkenes / G. M. Choi, B. R. Yoo, H.-J. Lee [et al.] // *Organometallics.* – 1998. – V. 17. – P. 2409-2413.
152. Castaño, A. Allylsilanes as carbon nucleophiles in the palladium-catalyzed 1,4-oxidation of conjugated dienes / A. M. Castaño, B. A. Persson, J.-E. Bäckvall // *Chem. Eur. J.* – 1997. – V. 3. – P. 482-490.
153. Armstrong, R. Electrophilic cyclization of polyene allylsilanes. Synthesis of albicanyl acetate / R. J. Armstrong, F. L. Harris, L. Weiler // *Can. J. Chem.* – 1982. – V. 60. – P. 673-675.
154. Heterogeneous Allylsilylation of Aromatic and Aliphatic Alkenes Catalyzed by Proton-Exchanged Montmorillonite / K. Motokura, S. Matsunaga, A. Miyaji [et al.] // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – P. 1508-1511.
155. Electrophilic Cyclization of 1,6-Dienes Containing an Allylsilane Moiety – Enantioselective Synthesis of cis- and trans- γ -Irone / S. Beszant, E. Giannini, G. Zanoni [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 2003. – P. 3958-3968.

156. Lewis Acid Catalyzed trans-Allylsilylation of Unactivated Alkynes / E. Yoshikawa, V. Gevorgyan, N. Asao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 6781-6786.
157. First Exclusive Endo-dig Carbocyclization: HfCl₄-Catalyzed Intramolecular Allylsilylation of Alkynes / K.-i. Yamamura, E.; Yoshikawa, V. Gevorgyan [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 5339-5340.
158. Solvent-induced selectivity switching: intermolecular allylsilylation, arylsilylation, and silylation of alkynes over montmorillonite catalyst / K. Motokura, S. Matsunaga, A. Miyaji [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 6687-6692.
159. Asao, N. Lewis Acid-Catalyzed trans-Carbosilylation of Simple Alkynes / N. Asao, E.; Yoshikawa, Y. Yamamoto // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 4874-4875.
160. Indium(III) Salt Promoted Intramolecular Addition of Allylsilanes to Unactivated Alkynes / K. Miura, N. Fujisawa, S. Toyohara [et al.] // *Synlett.* – 2006. – V. 12. – P. 1883-1886.
161. Yamaguchi, M. Allylgallation reaction of carbon–carbon triple bonds with allylsilanes and GaCl₃ / M. Yamaguchi, T. Sotokawa, M. Hirama // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 8. – P. 743-744.
162. Reaction of Allylsilanes and Allylstannanes with Alkynes Catalyzed by Electrophilic Late Transition Metal Chlorides / C. Fernández-Rivas, M. Méndez, C. Nieto-Oberhuber [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2002. – V. 67. – P. 5197-5201.
163. Fernández-Rivas, C. Metal-Catalyzed Carbocyclization by Intramolecular Reaction of Allylsilanes and Allylstannanes with Alkynes / C. Fernández-Rivas, M. Méndez, A. M. Echavarren // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 1221-1222.
164. Park, S. Gold-Catalyzed Intramolecular Allylation of Silyl Alkynes Induced by Silane Alcoholysis / S. Park, D. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 10664-10665.
165. Gold-catalysed intramolecular trans-allylsilylation of alkynes forming 3-allyl-1-silaindenes / T. Matsuda, S. Kadowaky, Y. Yamaguchi [et al.] // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 24. – P. 2744-2746.

166. Grieco, P. Iminium ions as initiators and allylsilanes as terminators in polyolefin cyclizations: total synthesis of (\pm)-yohimbone via a vinylogous aminomethano desilylation process / P. A. Grieco, W. F. Fobare // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1987. – V. 3. – P. 185-186.
167. Armstrong, R. Synthesis of (\pm)-albicanyl acetate and (\pm)-isodrimenin by the electrophilic cyclization of olefinic allylsilanes / R. J. Armstrong, F. L. Harris, L. Weiler // *Can. J. Chem.* – 1986. – V. 64. – P. 1002-1006.
168. Konkol, L. Oxidative carbon-carbon bond formation via allyldimethylsilyl enol ethers / L. C. Konkol, B. T. Jones, R. J. Thomson // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – P. 5550-5553.
169. Hirao, T. Versatile desilylative cross-coupling of silyl enol ethers and allylic silanes via oxovanadium-induced chemoselective one-electron oxidation / T. Hirao, T. Fujii, Y. Ohshiro // *Tetrahedron.* – 1994. – V. 50. – P. 10207-10214.
170. Hwu, J. Silicon-controlled Carbon–Carbon Bond Formation and Cyclization between Carbonyl Compounds and Allyltrimethylsilane / J. R. Hwu, S.-S. Shiao, G. H. Hakimelahi // *Appl. Organomet. Chem.* – 1997. – V. 11. – P. 381-391.
171. Frey, D. Intramolecular Anodic Olefin Coupling Reactions: The Use of Allylsilane Coupling Partners with Allylic Alkoxy Groups / D. A. Frey, S. H. K. Reddy, K. D. Moeller // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – P. 2805-2813.
172. Urabe, H. Hydroxy group-assisted isomerization and alkylation of allylsilanes in basic media. α -(1-trimethylsilylallyl) ketone as an α -alkenyl ketone equivalent / H. Urabe, I. Kuwajima // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – P. 4241-4244.
173. Manuel, G. Isomerisations thermiques originales de composes β -chlores du silicium induites par un groupe β' -ethylenique / G. Manuel, G. Bertrand, P. Mazerolles // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – V. 212. – P. 311-313.
174. Free-radical Carbo-cyanation of Olefins / H. Hassan, V. Pirenne, M. Wissing [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 4651-4658.
175. Stereospecific Synthesis of α -Amino Allylsilane Derivatives through a (3,3)-Allyl Cyanate Rearrangement. Mild Formation of Functionalized Disiloxanes / S. Henrion, B. Carboni, F. Cossio [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – P. 4633-4644.

176. Kamei, T. Rh-catalyzed 1,4-addition of triallyl(aryl)silanes to α,β -unsaturated carbonyl compounds // T. Kamei, M. Uryu, T. Shimada // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57. – P. 1622-1624.
177. Oi, S. Conjugate Addition of Organosiloxanes to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Cationic Rhodium Complex / S. Oi, Y. Honma, Y. Inoue // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – P. 667-669.
178. Rhodium(I)-Catalyzed 1,2- and 1,4-Addition of Aryltriethoxysilanes to Carbonyl Compounds under Aqueous Basic Conditions / M. Murata, R. Shimazaki, M. Ishikura [et al.] // *Synthesis.* – 2002. – V. 6. – P. 717-719.
179. Asymmetric 1,4-Addition of Organosiloxanes to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Chiral Rhodium Complex / S. Oi, A. Taira, Y. Honma [et al.] // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 97-99.
180. Otomaru, Y. Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of alkenylsilanes generated by hydrosilylation of alkynes: a one-pot procedure where a rhodium/(S)-binap complex catalyzes the two successive reactions / Y. Otomaru, T. Hayashi // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2004. – V. 15. – P. 2647-2651.
181. Asymmetric 1,4-addition of aryltrialkoxysilanes to α,β -unsaturated esters and amides catalyzed by a chiral rhodium complex / S. Oi, A. Taira, Y. Honma [et al.] // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2006. – V. 17. – P. 598-602.
182. Sanada, T. Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Internal Alkynes with Silane Reagents bearing Heteroatom Substituents. Studies on the Regio/Stereochemistry and Transformation of the Produced Alkenylsilanes by Rhodium-Catalyzed Conjugate Addition / T. Sanada, T. Kato, M. Mitani [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – V. 348. – P. 51-54.
183. Rhodium-catalysed addition of organotrialkoxysilanes to α -substituted acrylic esters / J. D. Hargrave, J. Herbert, G. Bish [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* – 2006. – V. 4. – P. 3235-3241.
184. Triallyl(aryl)silanes serve as a convenient agent for silicon-based cross-coupling reaction of aryl halides / Y. Nakao, T. Oda, A. K. Sahoo [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 687. – P. 570-573.

185. Cross-Coupling of Triallyl(aryl)silanes with Aryl Bromides and Chlorides: An Alternative Convenient Biaryl Synthesis / A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2004. – V. 346. – P. 1715-1727.
186. Sahoo, A. A Highly Effective and Practical Biaryl Synthesis with Triallyl(aryl)silanes and Aryl Chlorides / A. K. Sahoo, Y. Nakao, T. Hiyama // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 632-633.
187. Landais, Y. Desymmetrisation and ring opening of cyclohexa-1,4-dienes. An access to highly functionalised cyclic and acyclic systems / Y. Landais, E. Zekri // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 6547-6551.
188. Landais, Y. Desymmetrization of Cyclohexa-1,4-dienes – A Straightforward Route to Cyclic and Acyclic Polyhydroxylated Systems / Y. Landais, E. Zekri // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – V. 2002. – P. 4037-4053.
189. New Synthesis and Stereocontrolled Functionalization of Substituted Silacyclopent-3-enes / Y. Landais, C. Mahieux, K. Schenk, [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 2779-2789.
190. Landais, Y. A new regio- and stereocontrolled access to functionalised silacyclopent-3-enes / Y. Landais, S. S. Surange // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42. – P. 581-584.
191. Multinuclear magnetic resonance and molecular modeling investigations as unambiguous methods for the determination of silacycle 3D structures / C. Mahieux, M. Laguerre, Y. Landais [et al.] // *Magn. Reson. Chem.* – 2004. – V. 42. – P. 467-473.
192. Desymmetrisation of Cyclopentadienylsilane by Asymmetric Cyclopropanation / F. Allais, R. Angelaud, B. Camuzat-Dedenis [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 2003. – P. 1069-1073.
193. Free-radical functionalisation of vinylcyclopropanes / O. Andrey, B. Camuzat-Dedenis, L. Chabaud [et al.] // *Tetrahedron.* – 2003. – V. 59. – P. 8543-8550.
194. Lin, Y. Rhodium-catalyzed cyclopropanations of allylsilanes and allylstannanes: the role of the silyl/stannyl group in trans–cis stereoselection / Y-L. Lin, E. Turos // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 630. – P. 57-66.

195. Landais, Y. Studies on the mercury-desilylation of chiral cyclopropylmethylsilanes - a stereocontrolled access to carba-sugars / Y. Landais, L. Parra-Rapado // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – V. 2000. – P. 401-418.
196. Huang, K. Multicomponent strategy for the synthesis of prostaglandin E₂ methyl ester under anion relay chelation control / K.-H. Huang, C.-C. Huang, M. J. Isobe // *Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – P. 1571-1584.
197. An effective bifunctional aldehyde linchpin for type ii anion relay chemistry: development and application to the synthesis of a C16-C29 fragment of Rhizopodin / B. Melillo, M. Z. Chen, R. Foresteri [et al.] // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – P. 6242-6245.
198. Moser, W. The Brook rearrangement in tandem bond formation strategies / W. H. Moser // *Tetrahedron.* – 2001. – V. 57. – P. 2065-2084.
199. Some aspects of intramolecular carbocyclization of methyl(2*E*)-3-((1*S*,2*R*,5*R*)-2-(((*tert*-butyl(dimethyl)silyl)oxy)-methyl)-5-(trimethylsilyl)cyclopent-3-en-1-yl)prop-2-enoate and its derivatives / A. M. Gimazetdinov, A. Z. Al'mukhametov, L. V. Spirikhin [et al.] // *Russ. J. Org. Chem.* – 2017. – V. 53. – P. 836-845.
200. Synthetically attractive chiral cyclopentenone building blocks conjugated with tetrahydro- and 2-oxotetrahydrofurans / A. Z. Al'mukhametov, A. M. Gimazetdinov, M. S. Miftakhov // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – P. 362-363.
201. Промотируемое DBU окисление кислородом воздуха циклопентанового аллилсилана с γ -формильной функцией / А. М. Гимазетдинов, А. З. Альмухаметов, М. С. Мифтахов // *ЖОрХ.* – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 253-258.
202. Clennan, E. New mechanistic and synthetic aspects of singlet oxygen chemistry / E. L. Clennan // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – P. 9151-9179.
203. Terpenes and terpene derivatives, XXVIII. New monoterpene derivatives from the essential oil of *artemisia salsoloides* / P. Weyerstahl, H.-C. Wahlburg, V. K. Kaul [et al.] // *Liebigs Ann. Chem.* – 1992. – V. 1992. – P. 279-281.
204. Adam, W. Synthesis of optically active α -methyl β -hydroperoxy esters by diastereoselective singlet oxygen ene reaction and horseradish peroxidase catalyzed kinetic resolution / W. Adam, C. R. Saha-Möller, O. Weichold // *Monatsh. Chem.* – 2000. – V. 131. – P. 697-705.

205. Mechanism of base-catalyzed autooxidation of corticosteroids containing 20-keto-21-hydroxyl side chain / M. Li, B. Chen, S. Monteiro [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50. – P. 4575-4581.
206. Regioselective hydroperoxygenation of aralkanes and α,β -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide and 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) / K. Sugamoto, Y.-i. Matsushita, T. Yamamoto [et al.] // *Synth. Commun.* – 2005. – V. 35. – P. 1865-1874.
207. Alberti, M. Recent mechanistic insights in the singlet oxygen ene reaction / M. N. Alberti, M. Orfanopoulos // *Synlett.* – 2010. – V. 7. – P. 999-1026.
208. Synthesis of 2-arylacrylic esters from aryl methyl ketones via Wittig reaction/singlet oxygen ene reaction / S. Park, D. Yang, K. T. Kim [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 6578-6580.
209. Sucrow, W. Ketone durch basenkatalysierte Autoxydation von Aldehyden / W. Sucrow // *Chem. Ber.* – 1967. – V. 100. – P. 259-264.
210. A facile two-step high yield approach to 2-oxasteroids / A. A. Frimer, J. Hameiri-Buch, S. Ripshtos [et al.] // *Tetrahedron.* – 1986. – V. 42. – P. 5693-5706.
211. Coburn, C. Convenient AB-ring segments for anthracyclinone synthesis via bishydroxylation of 2-ethyl-5,8-dimethoxy-7-bromo-1-tetralone / C. E. Coburn, D. K. Anderson, J. S. Swenton // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 1455-1461.
212. Comparison of the singlet oxygen ene reactions of cyclic versus acyclic β,γ -unsaturated ketones: an experimental and computational study / A. G. Griesbeck, B. Goldfuss, M. Leven [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 2938-2941.
213. Shimozu, Y. 4-Hydroperoxy-2-nonenal is not just an intermediate but a reactive molecule that covalently modifies proteins to generate unique intramolecular oxidation products / Y. Shimozu, K. Hirano, T. Shibata // *J. Biol. Chem.* – 2011. – V. 286. – P. 29313-29324.
214. Chan, T. Silylallyl anions in organic synthesis: a study in regio- and stereoselectivity // T. H. Chan, D. Wang // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 1279-1292.

215. Masse, C. Diastereoselective reactions of chiral allyl and allenyl silanes with activated C:X .pi.-bonds / C. E. Masse, J. S. Panek // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 1293-1316.
216. - Fluoride anion-induced intramolecular propanation of allylsilanes / A. M. Gimazetdinov, A. Z. Al'mukhametov, L. V. Spirikhin [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2017. – V. 58. – P. 3242-3245.
217. Hosomi, A. Chemistry of organosilicon compounds 113 chemoselective allylation of carbonyl compounds with allylsilanes promoted by tetra-n-butylammonium fluoride. A new synthesis of homoallyl alcohols / A. Hosomi, A. Shirahata, H. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – 1978. – V. 33. – P. 3043-3046.
218. Yamamoto, Y. Selective reactions using allylic metals / Y. Yamamoto, N. Asao // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P. 2207-2293.
219. Shinzer, D. Intramolecular addition reactions of allylic and propargylic silanes / D. Shinzer // *Synthesis.* – 1988. – V. 4. – P. 263-273.
220. Dramatic enhancement of reactivity of organosilicon compounds induced by complexation of bis(allyl)silanes with fluoride ion / A. Shibato, Y. Itagaki, E. Tayama [et al.] // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – P. 5373-5382.
221. New chiral block for cyclopentanoids synthesis / A. M. Gimazetdinov, A. Z. Al'mukhametov, V. V. Loza [et al.] // *Rus. J. Org. Chem.* – 2016. – V. 52. – P. 670-675.
222. Gimazetdinov, A. Simple synthetic protocol for the preparation of enantiomeric 3-oxabicyclo(3.3.0)oct-6-en-2-ones / A. M. Gimazetdinov, N. S. Vostrikov, M. S. Miftakhov // *Tetrahedron Asymmetry.* – 2008. – V. 19. – P. 1094-1099.
223. A simple and efficient synthesis of enantiomeric (3a*RS*,4*RS*,6a*SR*)-4-hydroxy-3,3a,4,6a-tetrahydro-1*H*-cyclopenta(*c*)furan-1-ones / A. M. Gimazetdinov, S. S. Gataullin, I. S. Bushmarinov [et al.] // *Tetrahedron.* – 2012. – V. 68. – P. 5754-5758.
224. Total synthesis of the polyether antibiotic ionomycin / D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 5290-5313.
225. Hanessian, S. The total synthesis of (+)-ionomycin / S. Hanessian, N. G. Cooke, B. DeHoff [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 5276-5290.

226. The total synthesis of ionophore antibiotics. A convergent synthesis of lasalocid A (X537A) / R. E. Ireland, R. C. Anderson, R. Badoud [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 1988-2006.
227. Bartlett, P. Enantiodivergent syntheses of (+)- and (-)-nonactic acid and the total synthesis of nonactin / P. A. Bartlett, J. D. Meadows, E. Ottow // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106. – P. 5304-5311.
228. Recent progress on the total synthesis of acetogenins from Annonaceae / N. Li, Z. Shi, Y. Tang [et al.] // Beilshtein J. Org. Chem. – 2008. – V. 4. – P. 1-62.
229. Murai, A. Total synthesis of glycinoeclepin A / A. Murai // Pure Appl. Chem. – 1989. – V. 61. – P. 393-396.
230. Enantiopure vicinally trisubstituted all-*cis*-bis(hydroxymethyl)-cyclopentenols and their derivatives / A. M. Gimazetdinov, A. Z. Al'mukhametov, V. V. Loza [et al.] // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 546-547.
231. Optically active allylsilanes. 8. Stereochemistry in the reaction of optically active allylsilanes with *m*-chloroperoxybenzoic acid // T. Hayashi, Y. Okamoto, K. Kabeta [et al.] // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. – P. 4224-4226.
232. Silicon-Controlled Allylation of 1,3-Dioxo Compounds by Use of Allyltrimethylsilane and Ceric Ammonium Nitrate / J. R. Hwu, C. N. Chen, S.-S. Shiao // J. Org. Chem. – 1995. – V. 60. – P. 856-862.
233. A convenient synthesis of enantiopure (4a*S*,7a*R*)-1,4,4a,7a-tetrahydrocyclopenta(*c*)pyran-3,7-dione / A. Z. Al'mukhametov, A. M. Gimazetdinov, M. S. Miftakhov // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30. – P. 10-11.
234. Jankowski, K. Synthèse de l'homosarkomycine racémique / K. Jankowski // Tetrahedron Lett. – 1971. – V. 12. – P. 1733-1735.
235. Simple antitumor model compounds for cross-conjugated cyclopentenone prostaglandins / N. S. Vostrikov, L. V. Spirikhin, A. N. Lobov [et al.] // Mendeleev Commun. – 2019. – V. 29. – P. 372-374.
236. Гимазетдинов, А. Подходы к 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландину J₂. Новый ключевой блок на основе (3a*R*,6*R*,6a*S*)-6-(триметилсилил)-3,3a,6,6a-тетрагидро-1*H*-

циклопента(с)фуран-1-она / А. М. Гимазетдинов, А. З. Альмухаметов, М. С. Мифтахов // ЖОрХ. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 938-944.