

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНОВЫЕ ДИОЛЫ КАК ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Фролова Л.Л.

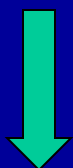
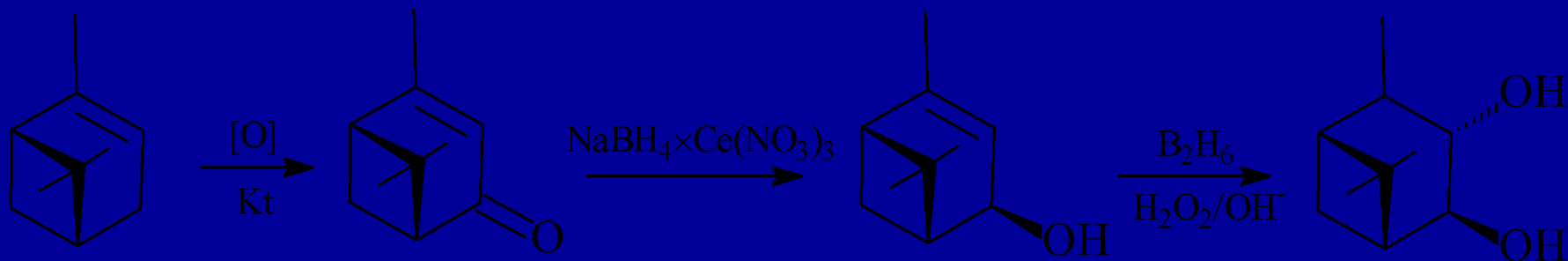
Пантелеева М.В.

Матвеев Ю.С.

Кучин А.В.

Институт химии
Коми научного центра
Уральского отделения
Российской академии наук

Сыктывкар
E-mail: chemi@ksc.komisc.ru



$[\alpha]_D +19^\circ$



Выход 25-30 %
 $[\alpha]_D +119^\circ$

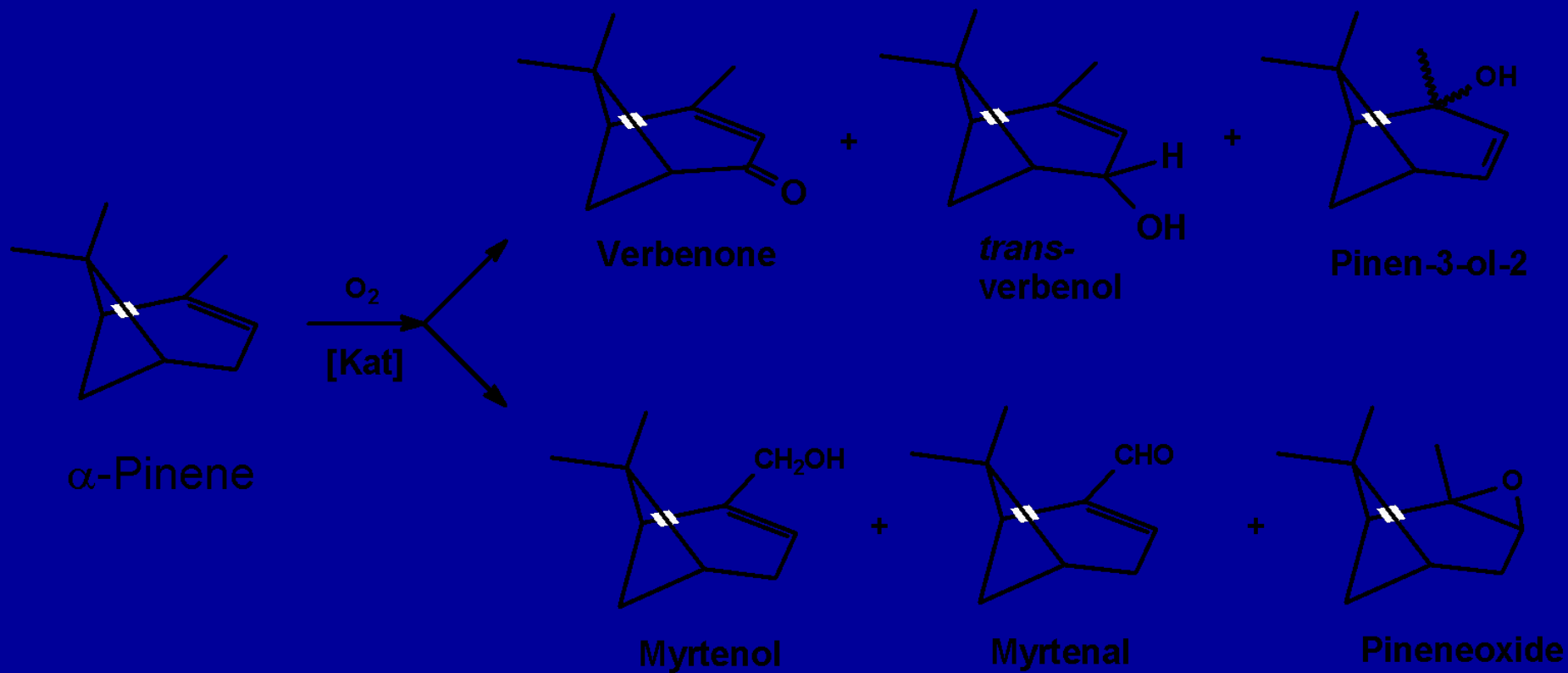


Выход 70-76 %
 $[\alpha]_D -12,8^\circ (\text{EtOH})$
 $[\alpha]_D +10,1^\circ (\text{CHCl}_3)$
 Т.пл. 70-71 °C



a) $[\alpha]_D -5^\circ (\text{EtOH})$
 Т.пл. 140-142 °C
 b) $[\alpha]_D +4^\circ (\text{EtOH})$
 Т.пл. 125-127 °C

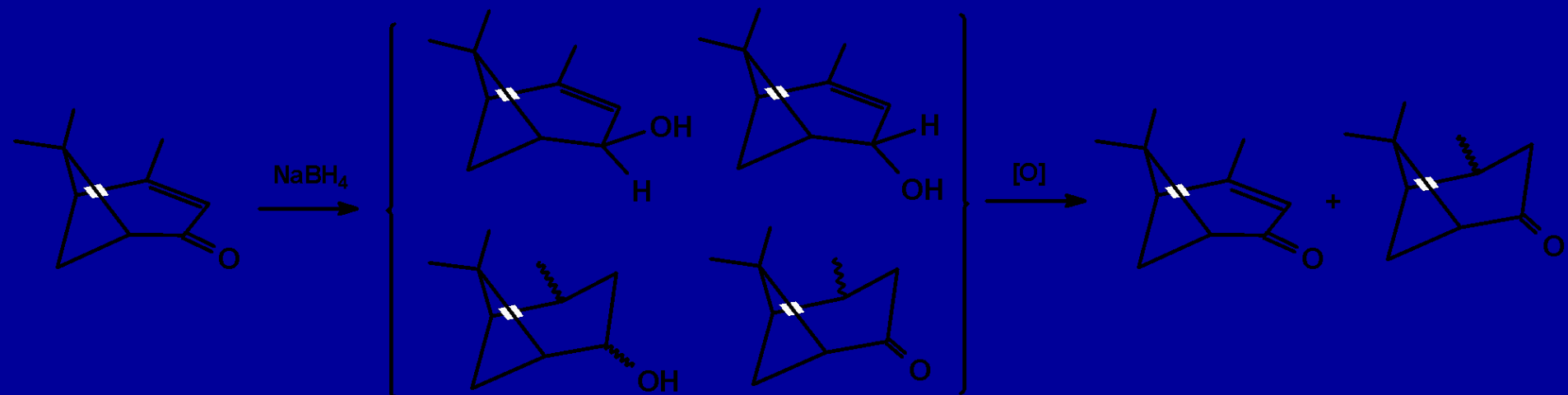
Жидкофазное каталитическое окисление α -пинена





**Схема
получения
ВЕРБЕНОНА**

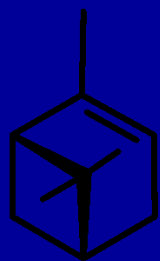
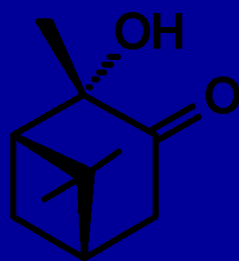
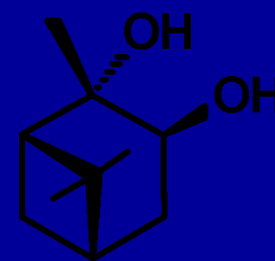
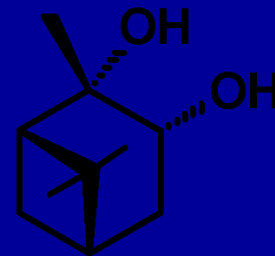
Восстановление вербенона NaBH_4



№ п/п	Способ смешения реагентов	Мольное соотно. кетон: восс-ль	Растворитель	Время реакции, час	Т, °С	Конверсия, %	Содержание по ГЖХ, %	
							2 / 3	4 + 5
1	прямой	1 : 0.5	EtOH	24	20	100	33 / 14	45
2	прямой	1 : 1	EtOH	24 ^a	10 ÷ +20	98	34 / 16	33
3	прямой	1 : 0.4	EtOH	5	50-55	80	7 / 18	37
4	обратный	1 : 0.25	Pr ⁱ OH	24 ^b	3 ÷ 20	91	19 / 30	37

**Восстановление вербенона NaBH_4 – 10% мол $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$
(мольное соотношение кетон : гидрид – 1 : 1)**

№ п/п	Способ смешения реагентов	Растворитель	Время реакции, час	Т, °С	Содержание по ГЖХ, %	
					цис/транс	вербанола
1	прямой	40%-ный EtOH	6	-1÷+20	89 / 4	5
2	прямой	EtOH	3	0	90 / 4	6
3	прямой	EtOH	2	-10	91 / 2	5
4	прямой	Pr ⁱ OH:H ₂ O 5 : 1	1.5	-10	94 / 2	3
5	прямой	Pr ⁱ OH:H ₂ O 5 : 1	1.5	-10	93 / 4	2


 $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$

 $\xrightarrow{\text{NaBH}_4}$

 $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$


Выход 50-53 %

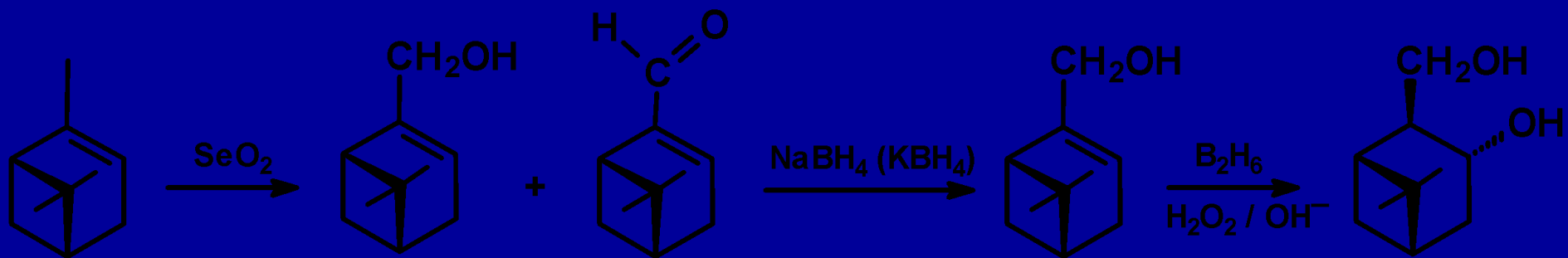


1. $[\alpha]_D -2^\circ$ Т.пл. $35-37^\circ\text{C}$

2. $[\alpha]_D -40^\circ$ Т.пл. $39-40^\circ\text{C}$

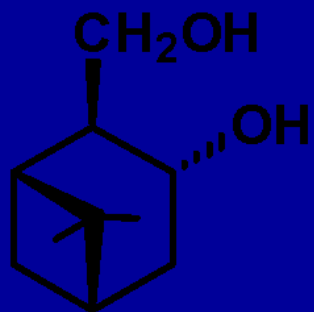
восстано- витель	растворитель	мольное соотношение восст./ кетол	темпера- тура реакции	выход прод. реакции	продукты реакции	
					транс-диол	цис-диол
LiAlH_4	диэтиловый эфир	1,5/1	34°C	98%	19%	79%
LiAlH_4	диэтиловый эфир	1,5/1	19°C	95%	22%	77%
LiAlH_4	диэтиловый эфир	1,5/1	-5°C	90%	43%	56%
NaBH_4	метанол	1,5/1	-5°C	89%	98%	2%

Синтез *транс*-3-оксимиртанола

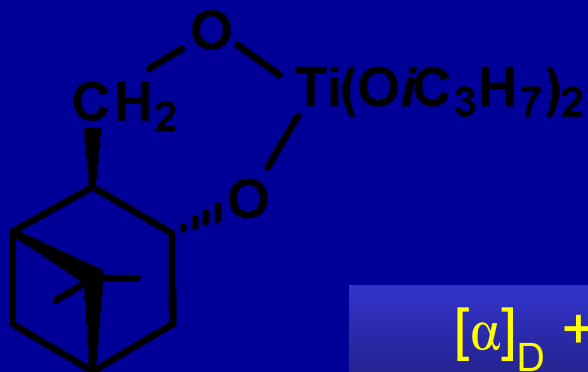
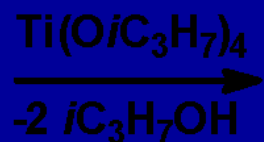


Выход 30-32 %
 $[\alpha]_D +20^\circ$

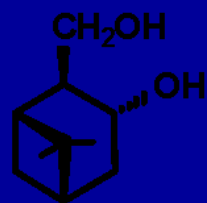
Выход 76-80 %
 $[\alpha]_D -14^\circ$
Т.пл. 57-64 °C



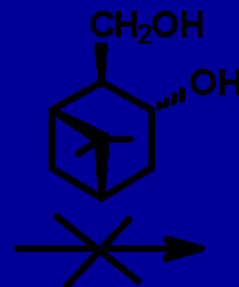
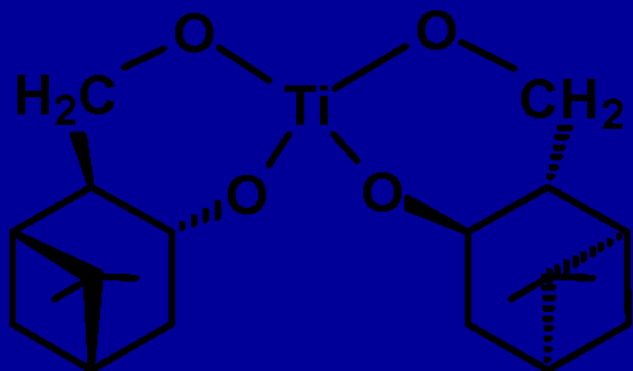
$[\alpha]_D -2,8^\circ$

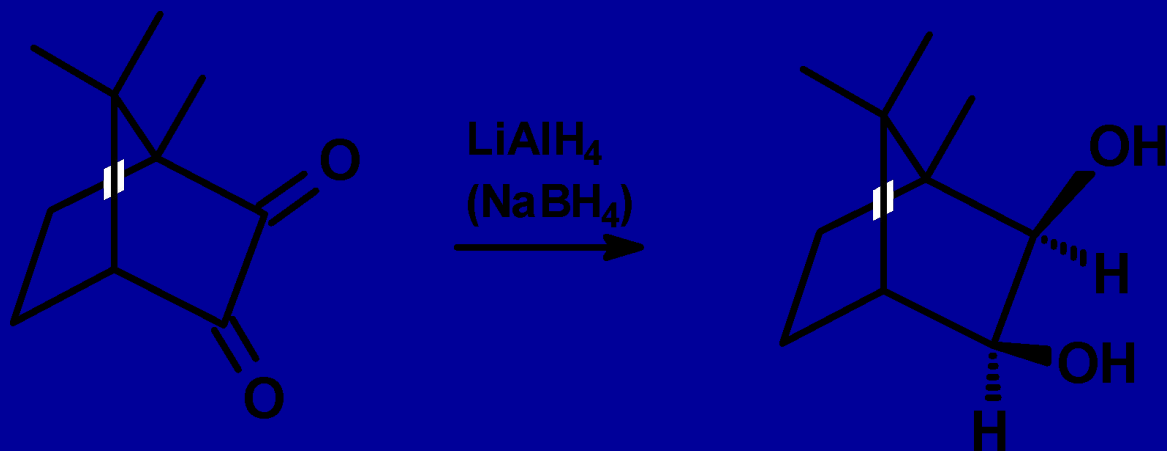


$[\alpha]_D +18,8^\circ$



$[\alpha]_D +34,7^\circ$





восстановитель	растворитель	мольное соотношение восст./камф.хинон	температура реакции	выход прод. реакции	2-экзо-3-экзо- борнандиол
LiAlH_4	диэтиловый эфир	3 / 1	20°C	91%	90%
LiAlH_4	диэтиловый эфир	3 / 1	-5°C	90%	85%
LiAlH_4	диэтиловый эфир	3 / 1	34°C	90%	86%
NaBH_4	метанол	1,5 / 1	-5°C	95%	80%
$\text{NaBH}_4\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3$	этанол	1,5 / 1	20°C	90%	99%