

Высший Химический Колледж РАН

Студент третьего курса А.М. Кавун



**J | A | C | S**  
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

# Синтез Ланшенгенина Дэ и ещё чего-то

Communication

[pubs.acs.org/JACS](https://pubs.acs.org/JACS)

## Convergent Route to *ent*-Kaurane Diterpenoids: Total Synthesis of Lungshengenin D and 1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -Diacetoxy-*ent*-kaura-9(11),16-dien-12,15-dione

Xiangbo Zhao, Wu Li, Junjie Wang, and Dawei Ma\*<sup>ORCID</sup>

State Key Laboratory of Bioorganic & Natural Products Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 345 Lingling Lu, Shanghai 200032, China

17 стадий для  
Ланшенгенина

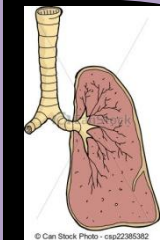
13 стадий для Диендиона

Впервые синтезированы  
Москва,

2017

# Ланшенгин Дэ?

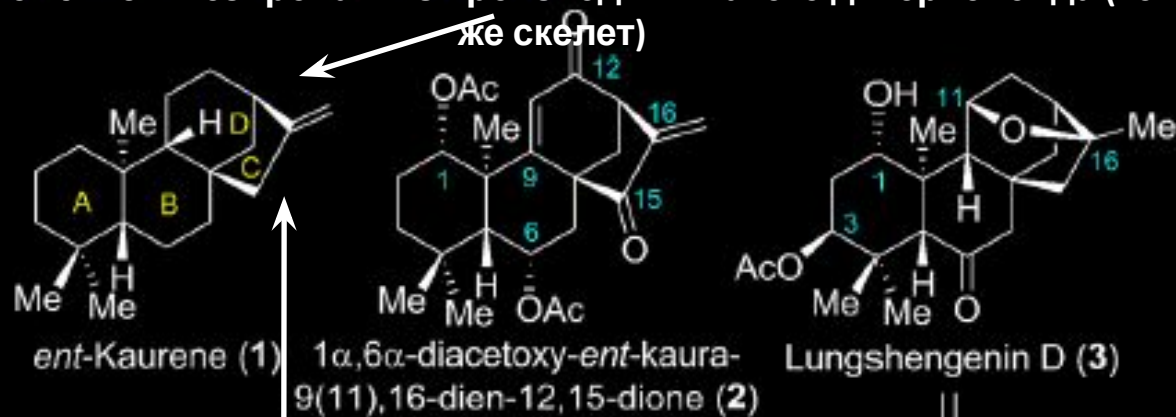
Lung + Schengen + in + D



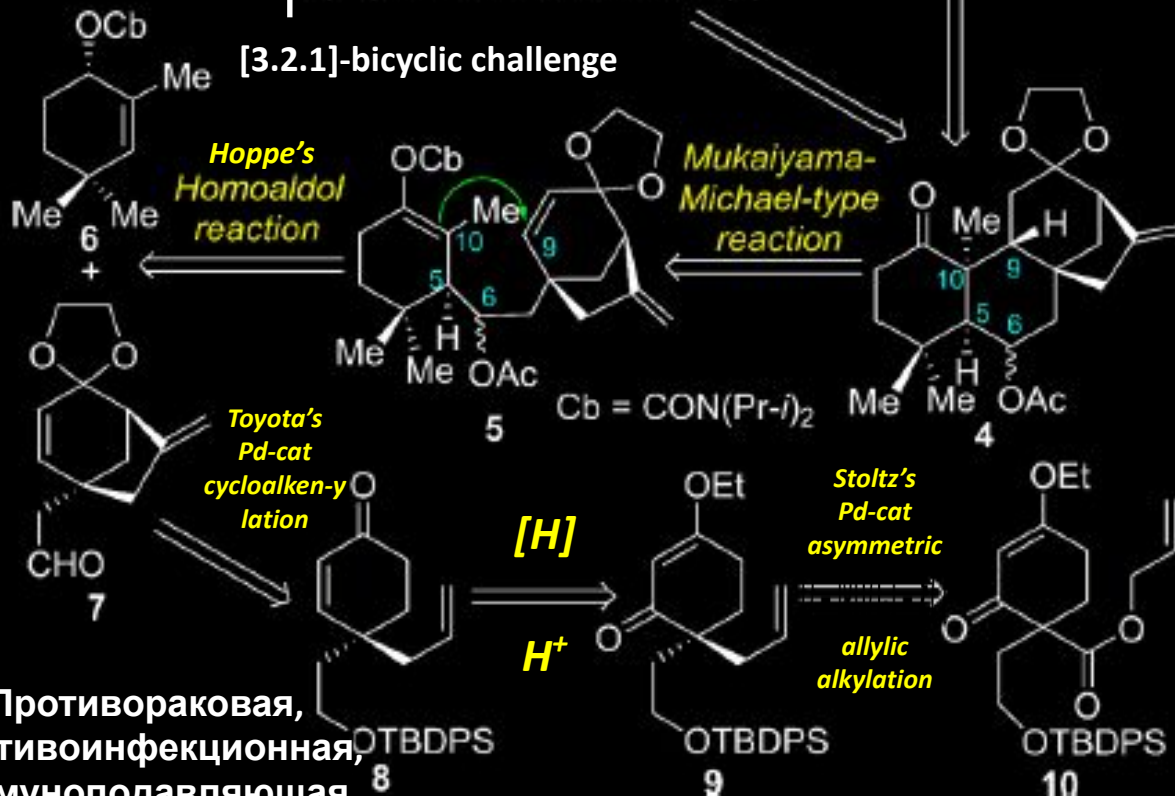
New Zeland kauri  
1961

# Scheme 1. Structures of Some *ent*-Kaurane Diterpenoids and Their Retrosynthetic Analysis

Уже были синтезированы 8 производных такого дитерпеноида (тот же скелет)



## [3.2.1]-bicyclic challenge

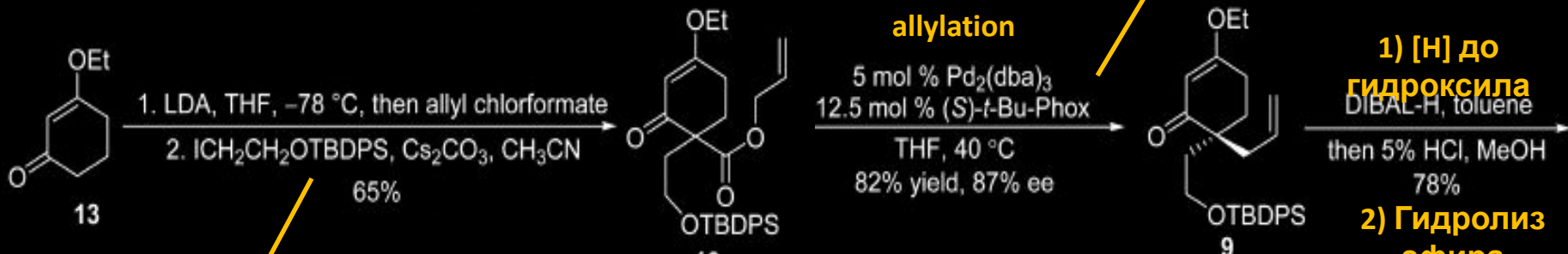
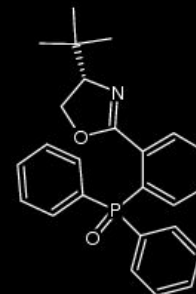
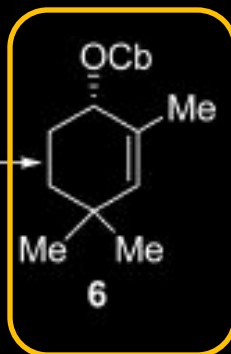
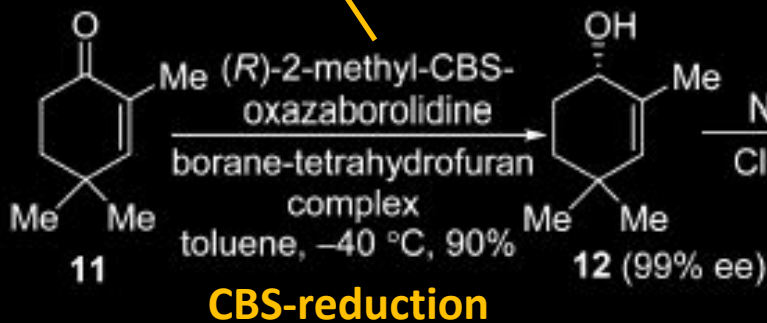
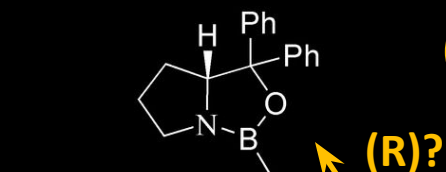


Противораковая, противомикробная, иммуноподавляющая активность, против

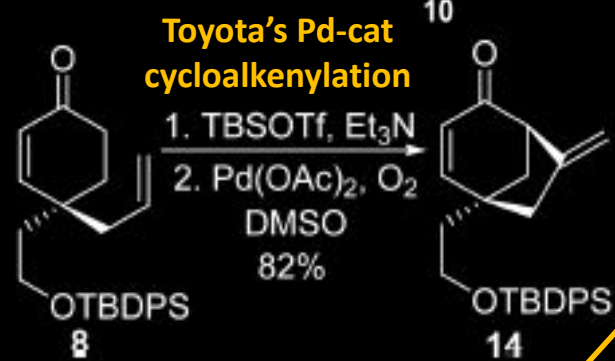
# Синтез исходных 6

## и 7

(S)-t-Bu-Phox is



**OTBDPS is**  
**OSi(CMe<sub>3</sub>)(Ph)<sub>2</sub>**

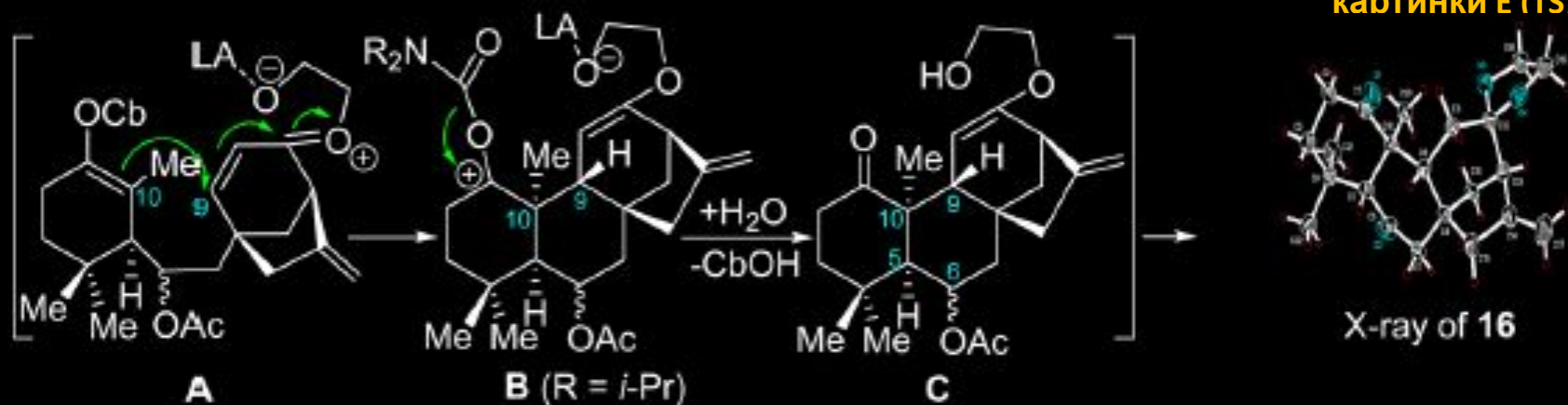


**TPAP is**  
**[RuO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[N(nPr)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>**

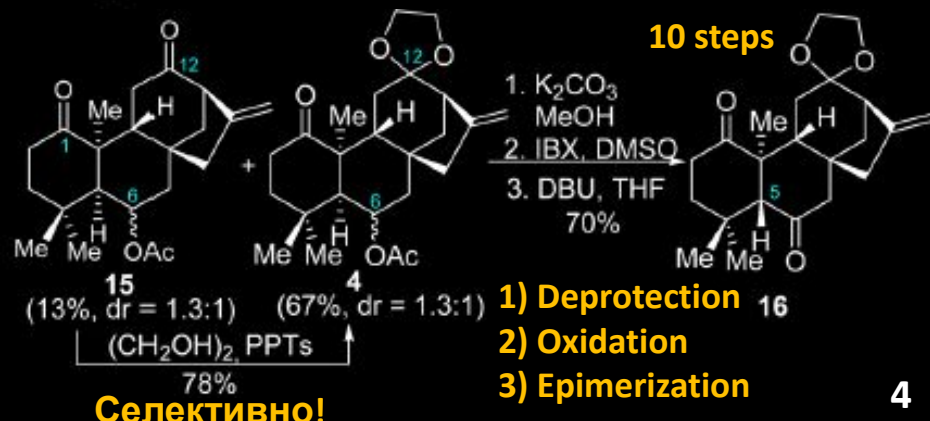
1) **Защита**  
2) **Расщепление эфира**  
**Окисление**



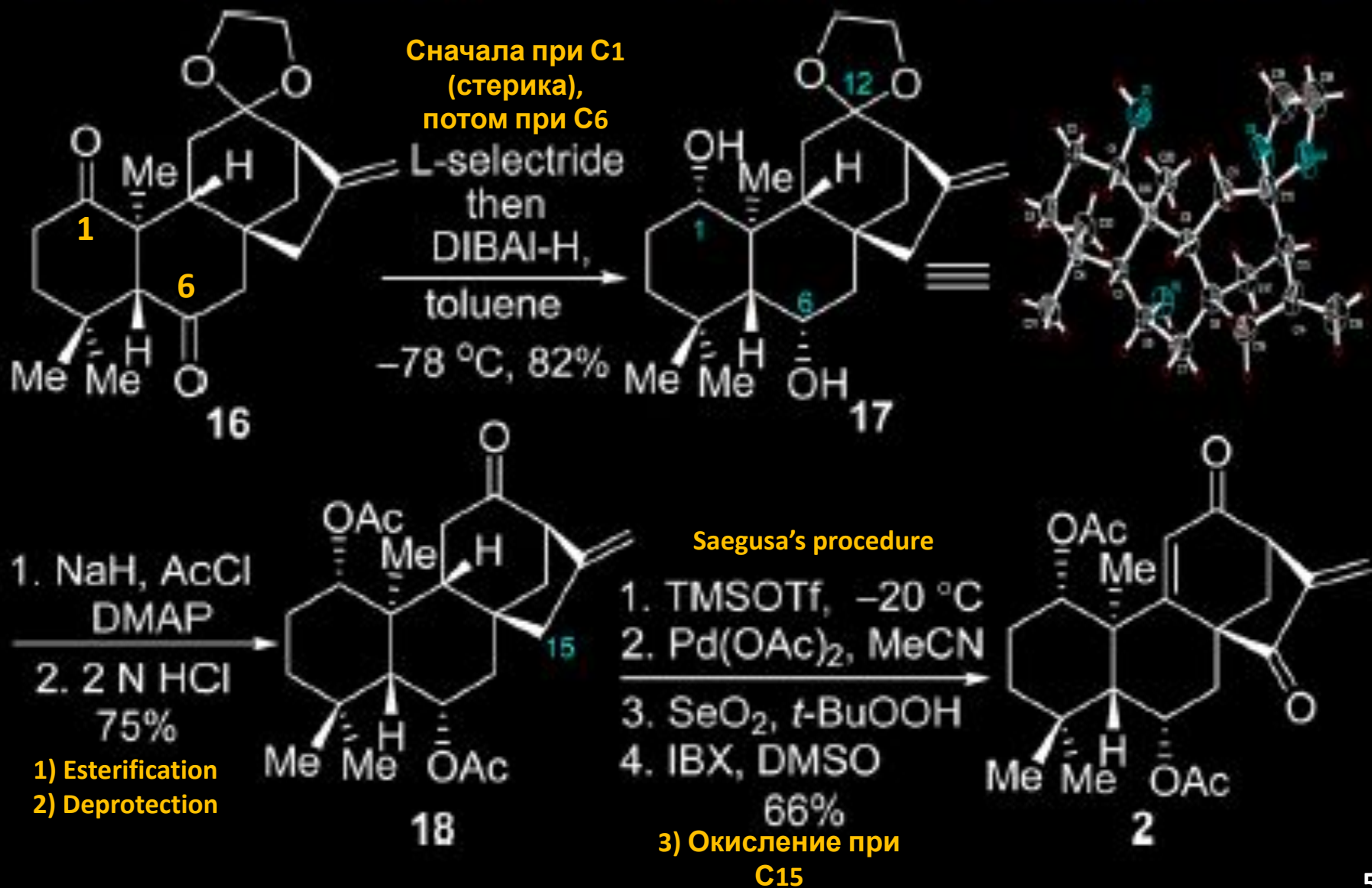
# Homoaldol in Hoppe's condition



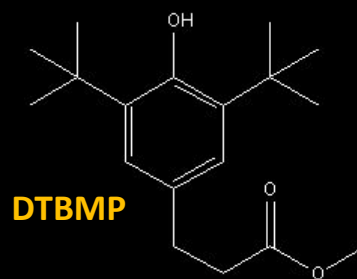
Наведение хиральности на C5 (навелось не так, как надо)



# Scheme 4. Total Synthesis of *ent*-Kaurane Diterpenoid 2



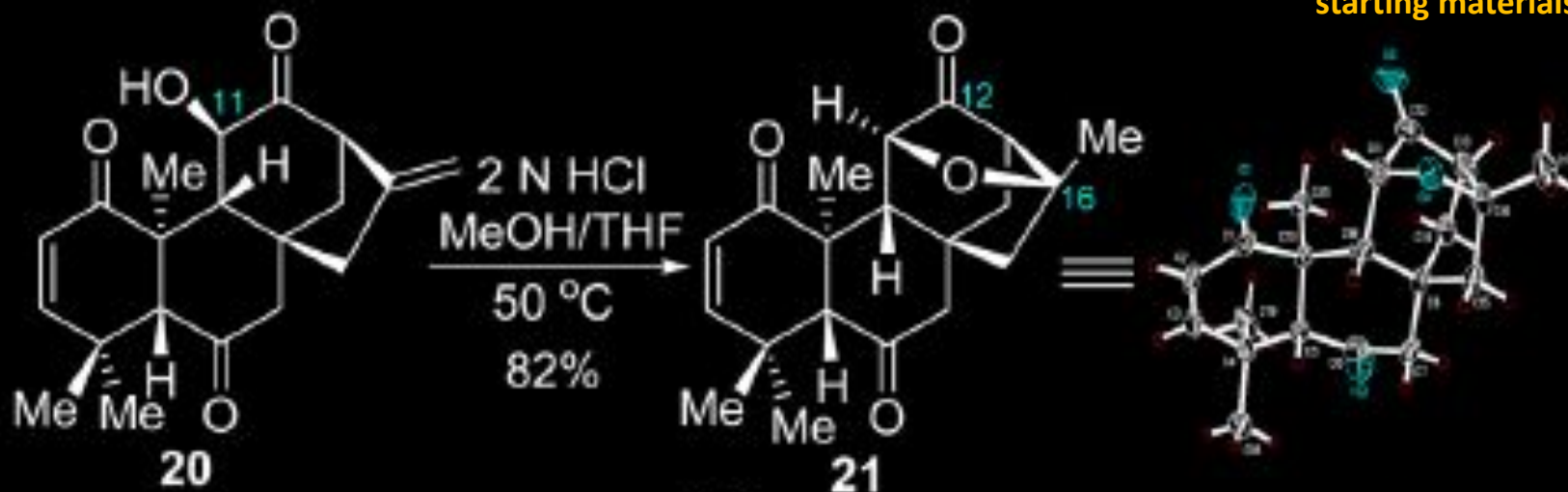
# Scheme 5. Total Synthesis of Lungshengenin D



**C2 более р/сп и менее стерически загруженный, чем C11 [надо дезактивировать C2]**

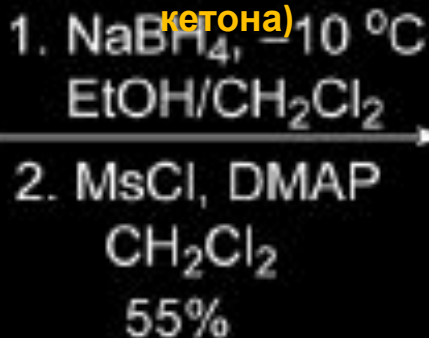


**based on recovered starting materials**



# Почти всё

Нужно восстановить  
именно C12 (а всего три  
кетона)

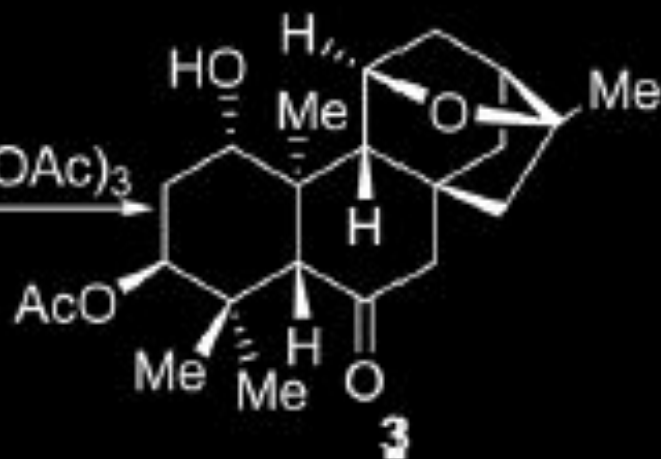
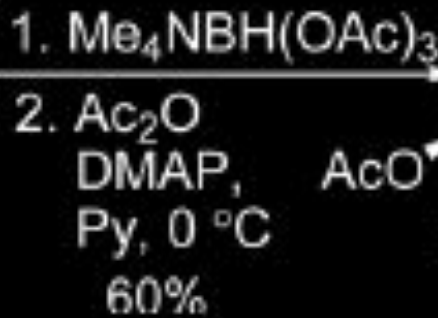
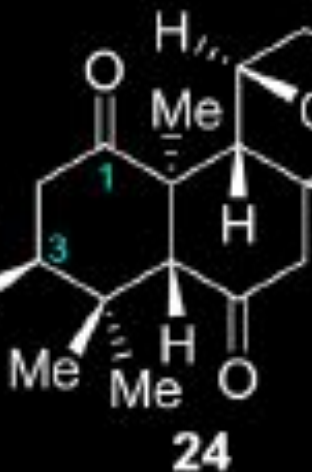
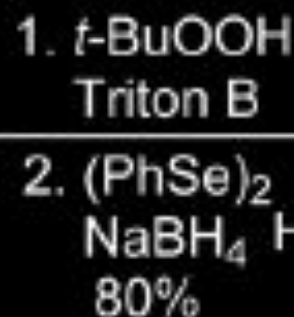


Полностью восстановили  
C12,



а два других спирта –  
обратно до двух кетонов

Оказалось, C12 более  
p/сп



- 1) Эпоксидирование
- 2) Восстановление

- 1) Селективное восстановление
- 2) Ацетилирование

**Конец**

**Спаси  
бо**