

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

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

Xiangbo Zhao, Wu Li, Junjie Wang, and Dawei Ma*^{ORCID}

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?

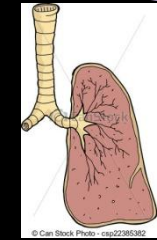
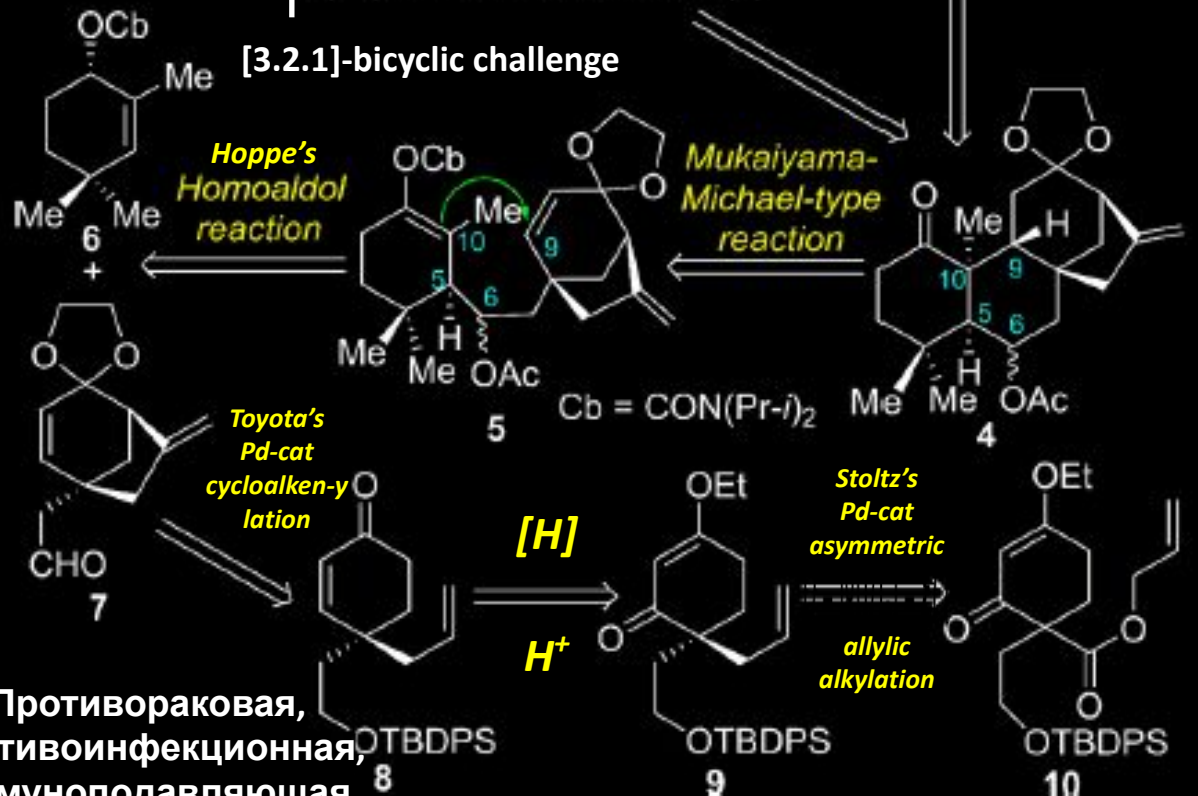
Lung + Schengen + in + D

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



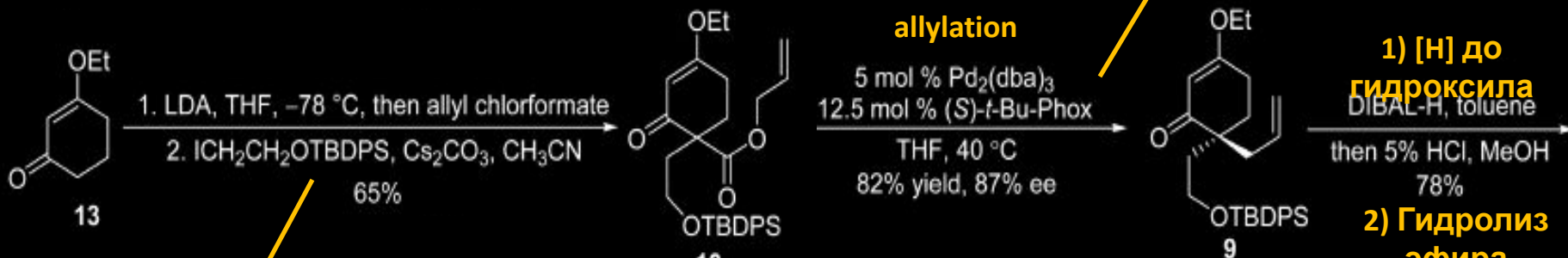
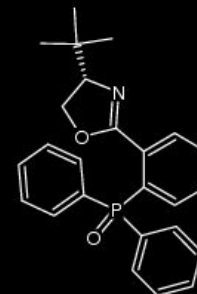
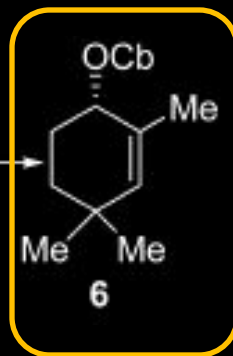
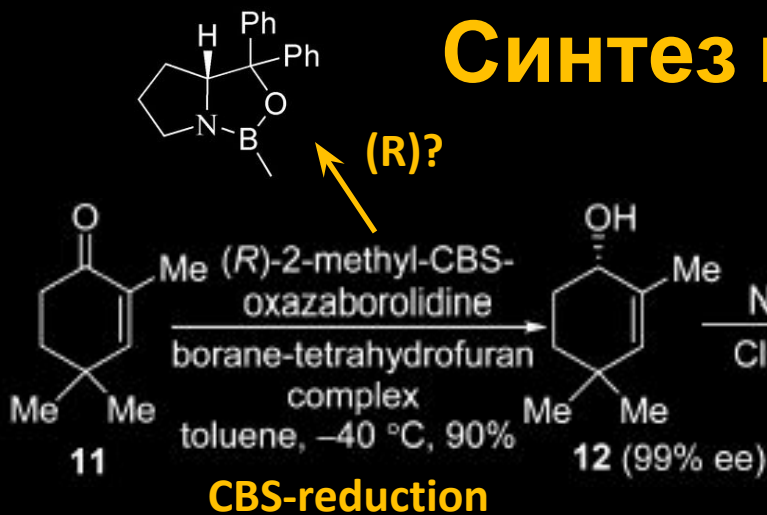
New Zeland kauri
1961

Противораковая,
противоинфекционная,
иммуноподавляющая
активность, против

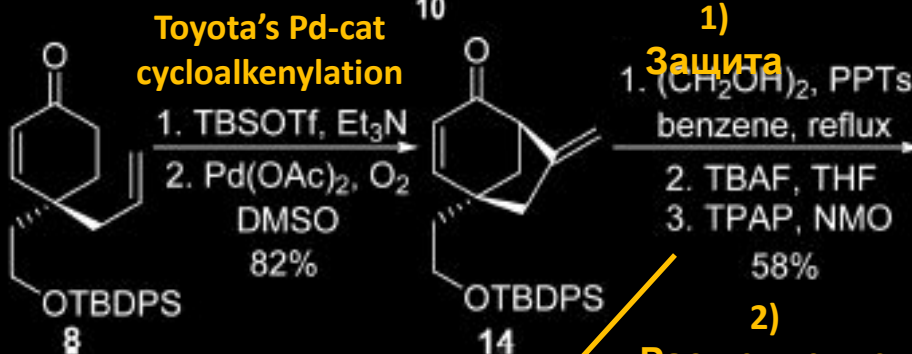
Синтез исходных 6

и 7

(S)-t-Bu-Phox is



OTBDPS is
 $\text{OSi}(\text{CMe}_3)(\text{Ph})_2$

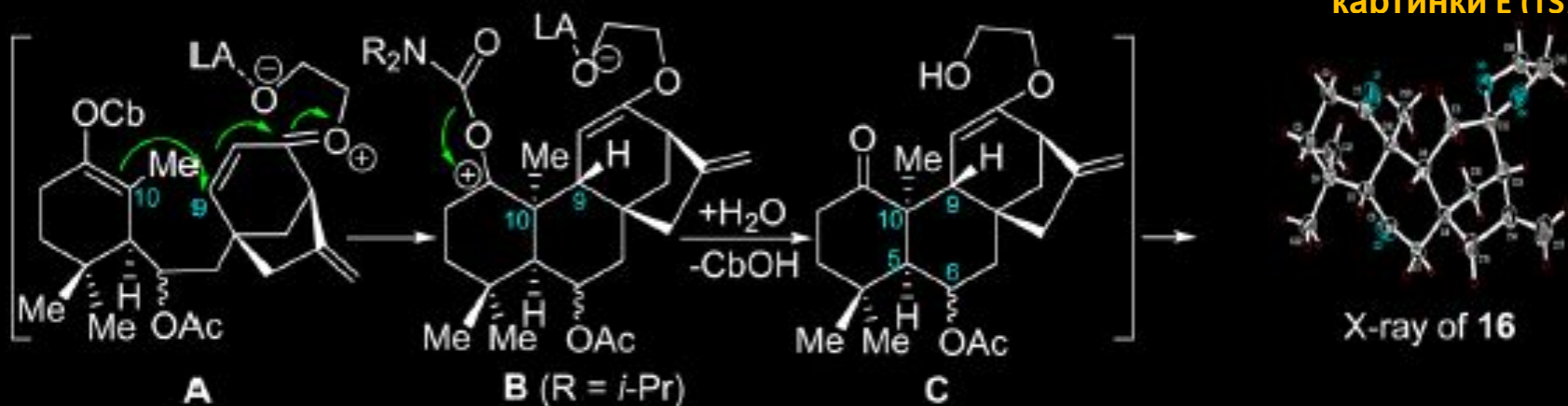


TPAP is
 $[\text{RuO}_4]^- [\text{N}(\text{nPr})_4]^+$

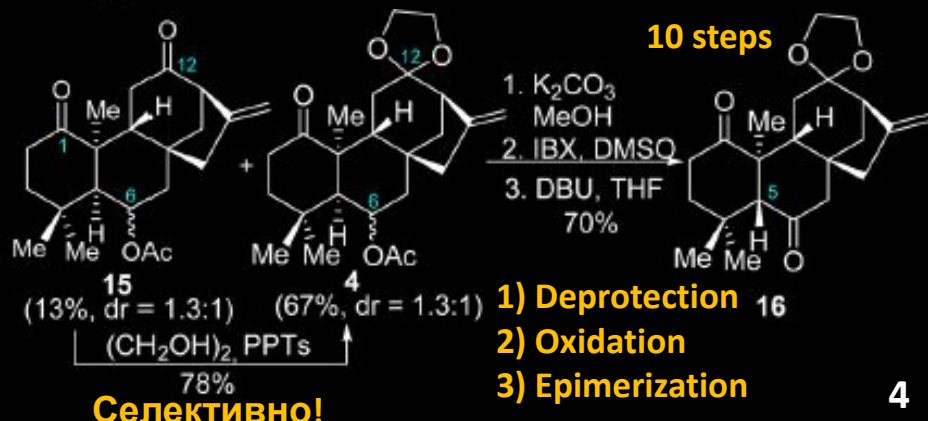
1) Защита
2) Расщепление эфира
Окисление

2) Гидролиз эфира
3) Elimination

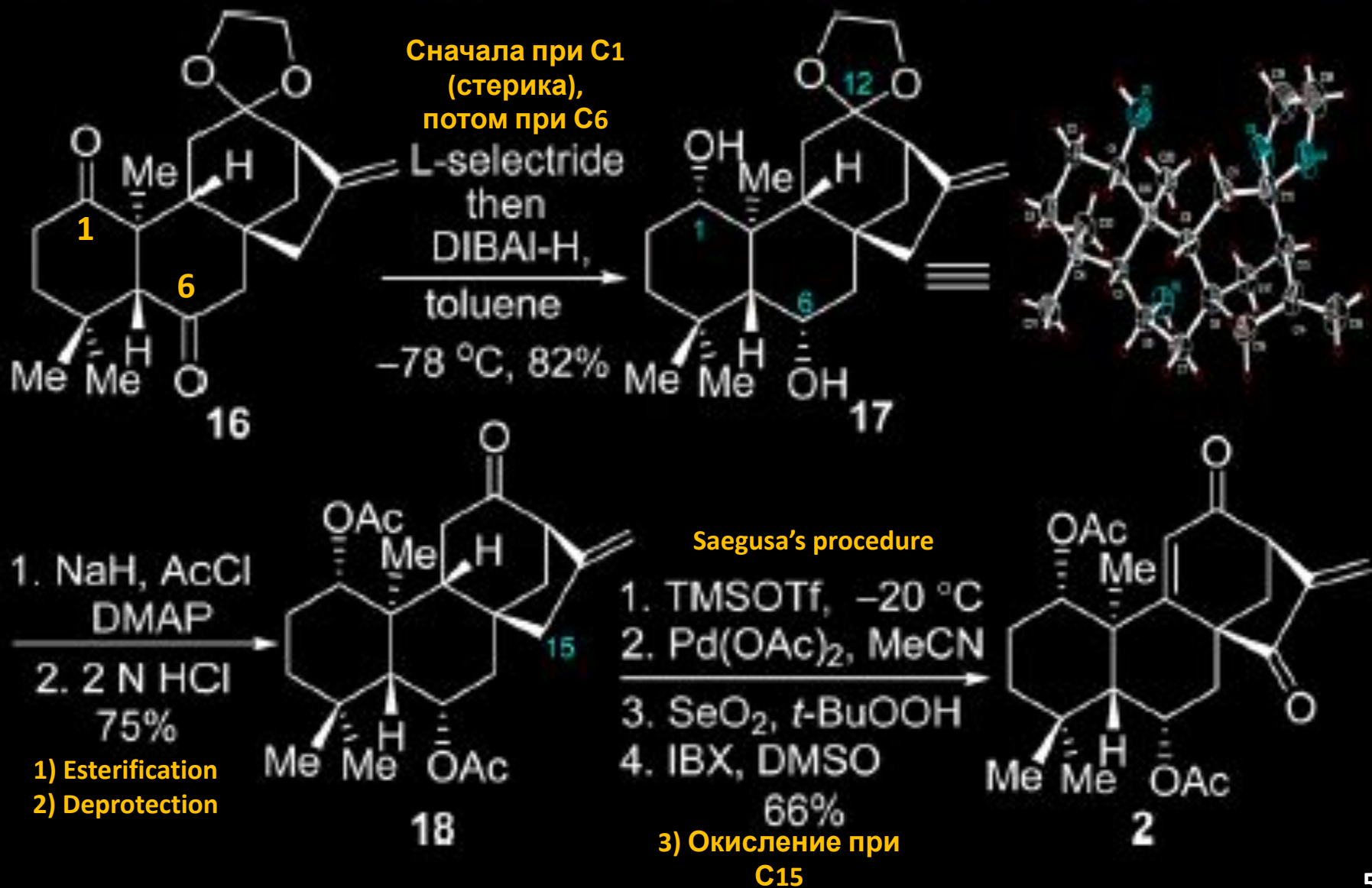
Homoaldol in Hoppe's condition



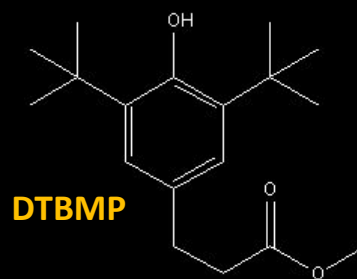
Наведение хиральности на C5 (навелось не так, как надо)



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



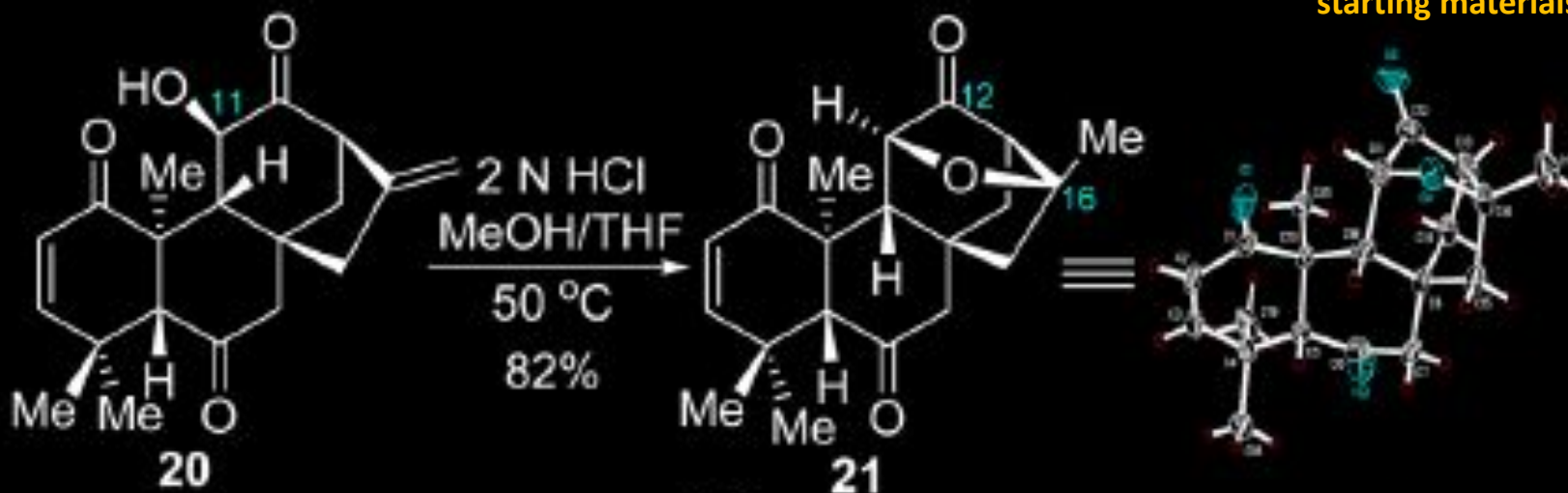
Scheme 5. Total Synthesis of Lungshengenin D



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

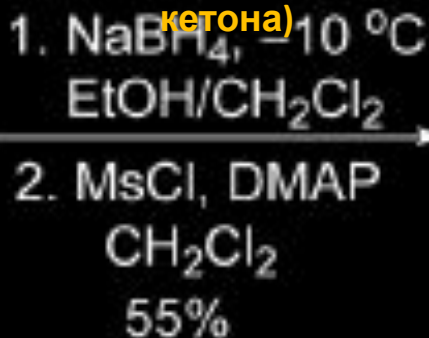


based on recovered
starting materials



Почти всё

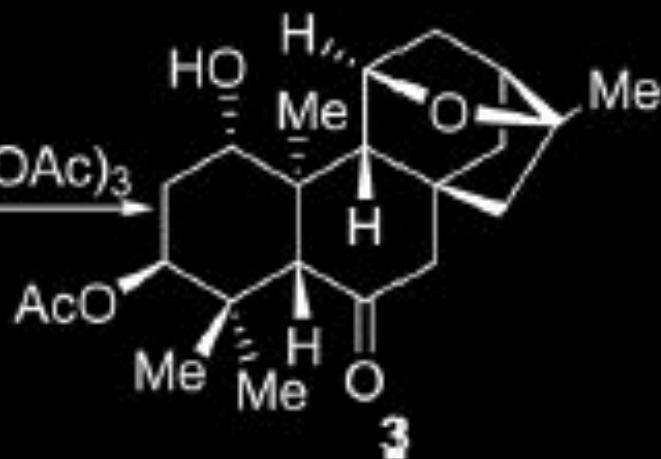
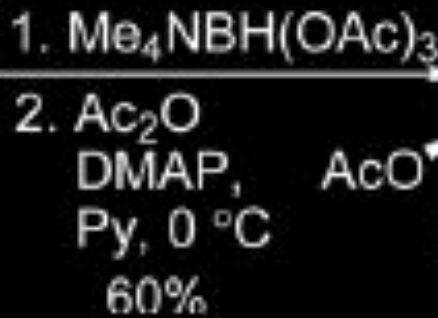
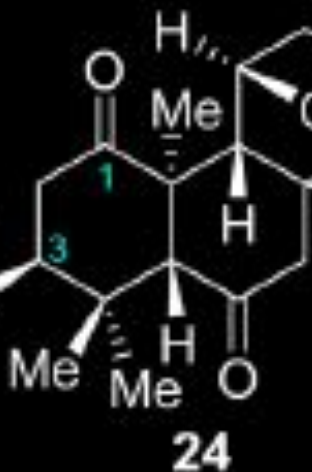
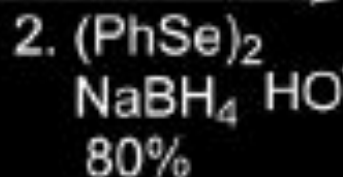
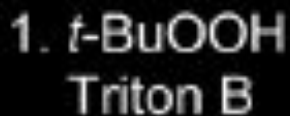
Нужно восстановить
именно C12 (а всего три
кетона)



Полностью восстановили
C12,



а два других спирта –
обратно до двух кетонов



- 1) Эпоксидирование
- 2) Восстановление

- 1) Селективное восстановление
- 2) Ацетилирование

Конец

**Спаси
бо**