

Стратегия органического синтеза

*Курс лекций для студентов
Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

*Автор и лектор
доктор химических наук
Дядченко В. П.*

Лекция 2

Устойчивость TBS-защитной группы

Защита устойчива к действию:

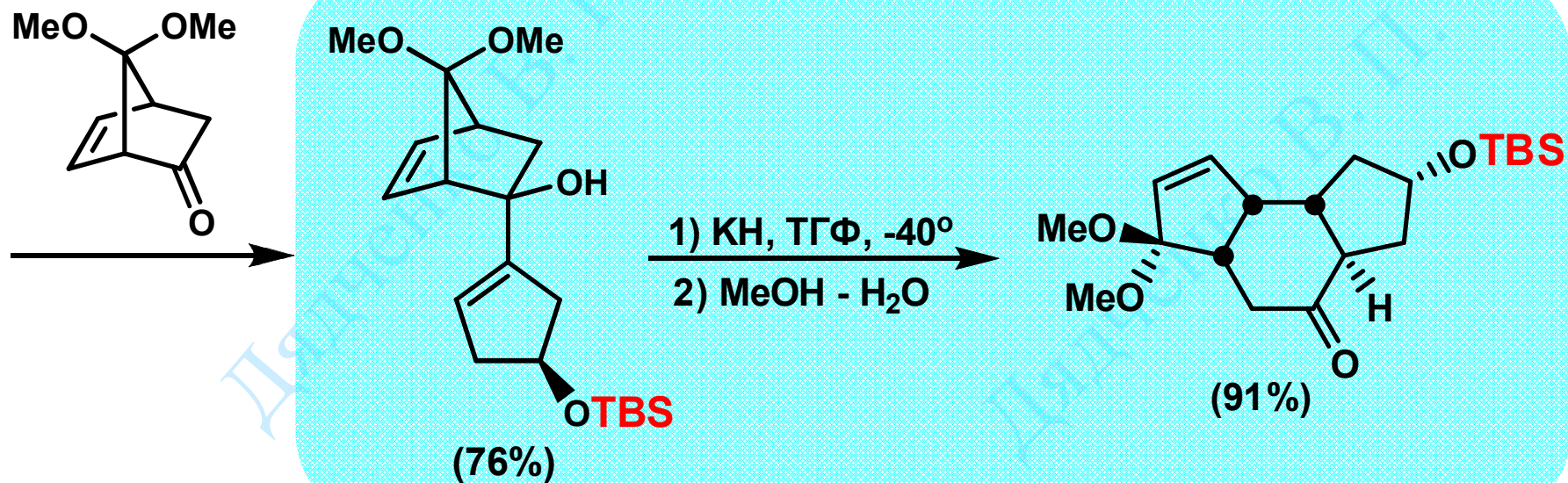
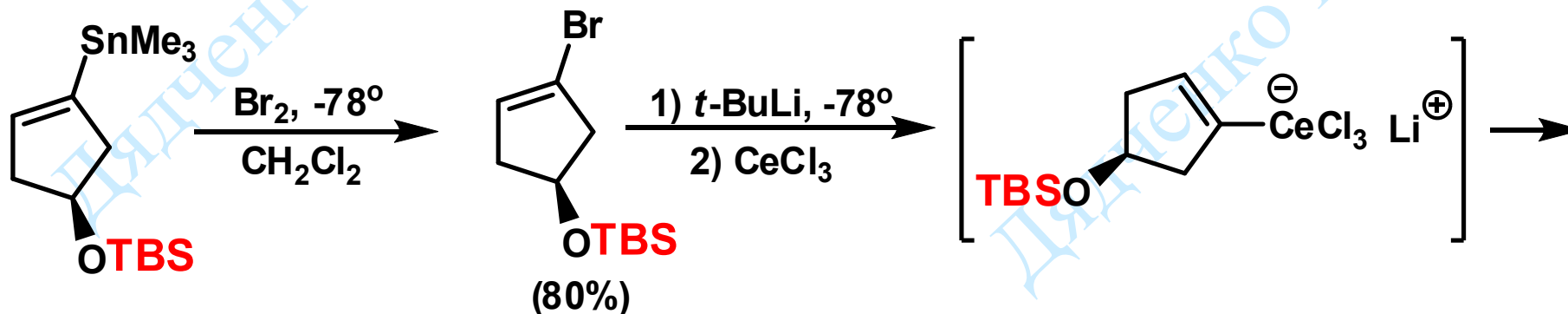
H_2O при $\text{pH} > 6$,
DIBAL-H, LiAlH_4 , R-Li , R-MgX ,
окисление по Джонсу,
 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-R}$, NaN , $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MeOH}$

Защита разрушается при действии:

H_2O при $\text{pH} < 6$,
 H_2/Pd , H_2/Pt ,
 F^- -иона, AlCl_3 , TsOH , HBr

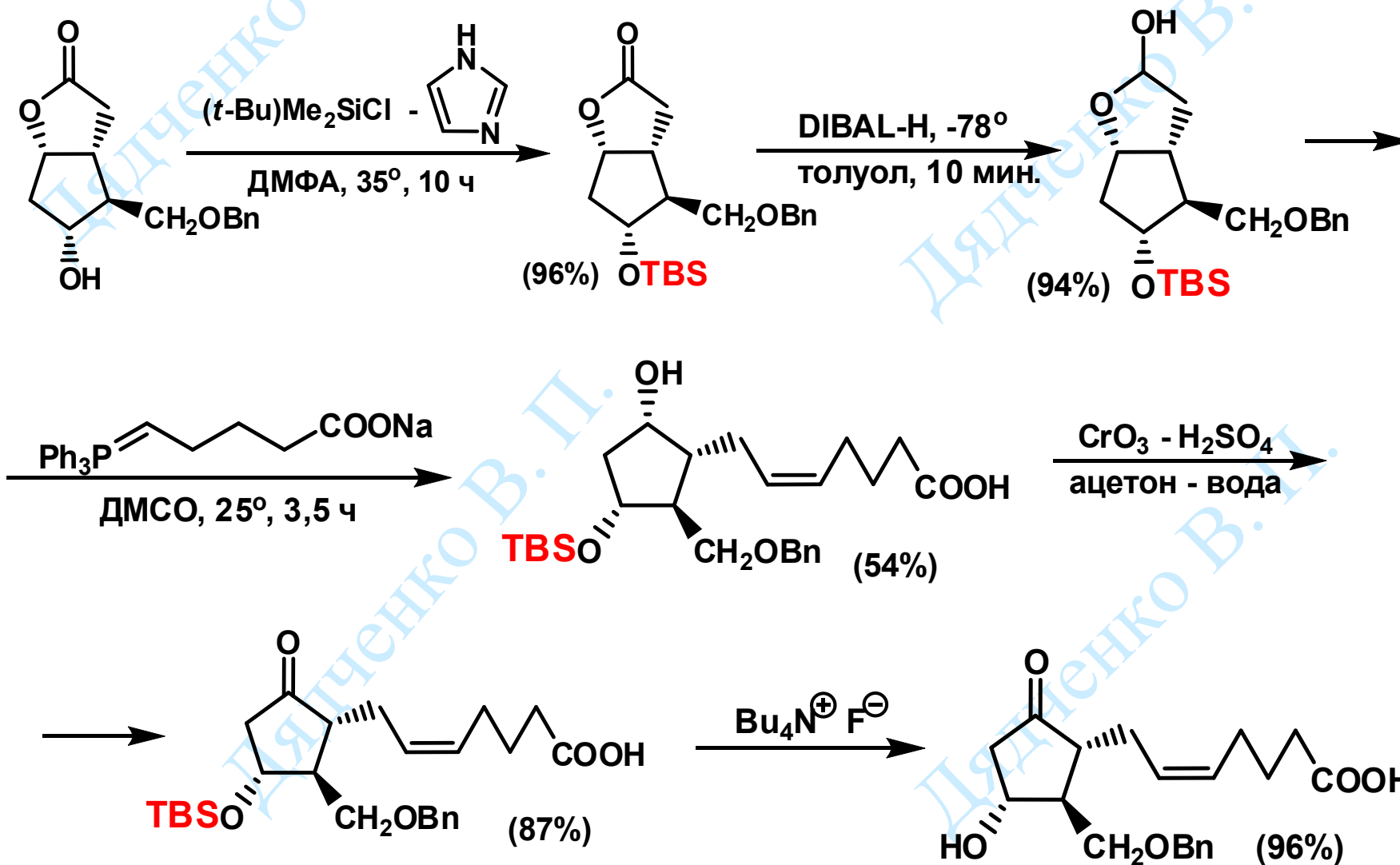
TBS-защита в синтезе спинозина А

L. A. Paquette, Z. Gao, Z. Ni, G. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, v. 120, p. 2543



TBS-защита в синтезе простагландина

E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 6190



Устойчивость **THP**-защитной группы

Защита устойчива к действию:

H_2O в интервале $6 < \text{pH} < 12$

DIBAL-H , LiAlH_4

R-Li , R-MgX , оснований,

$\text{Ph}_3\text{P=CH-R}$, RCO_3H (0°), $\text{CrO}_3\text{-Py}$

Защита разрушается при действии:

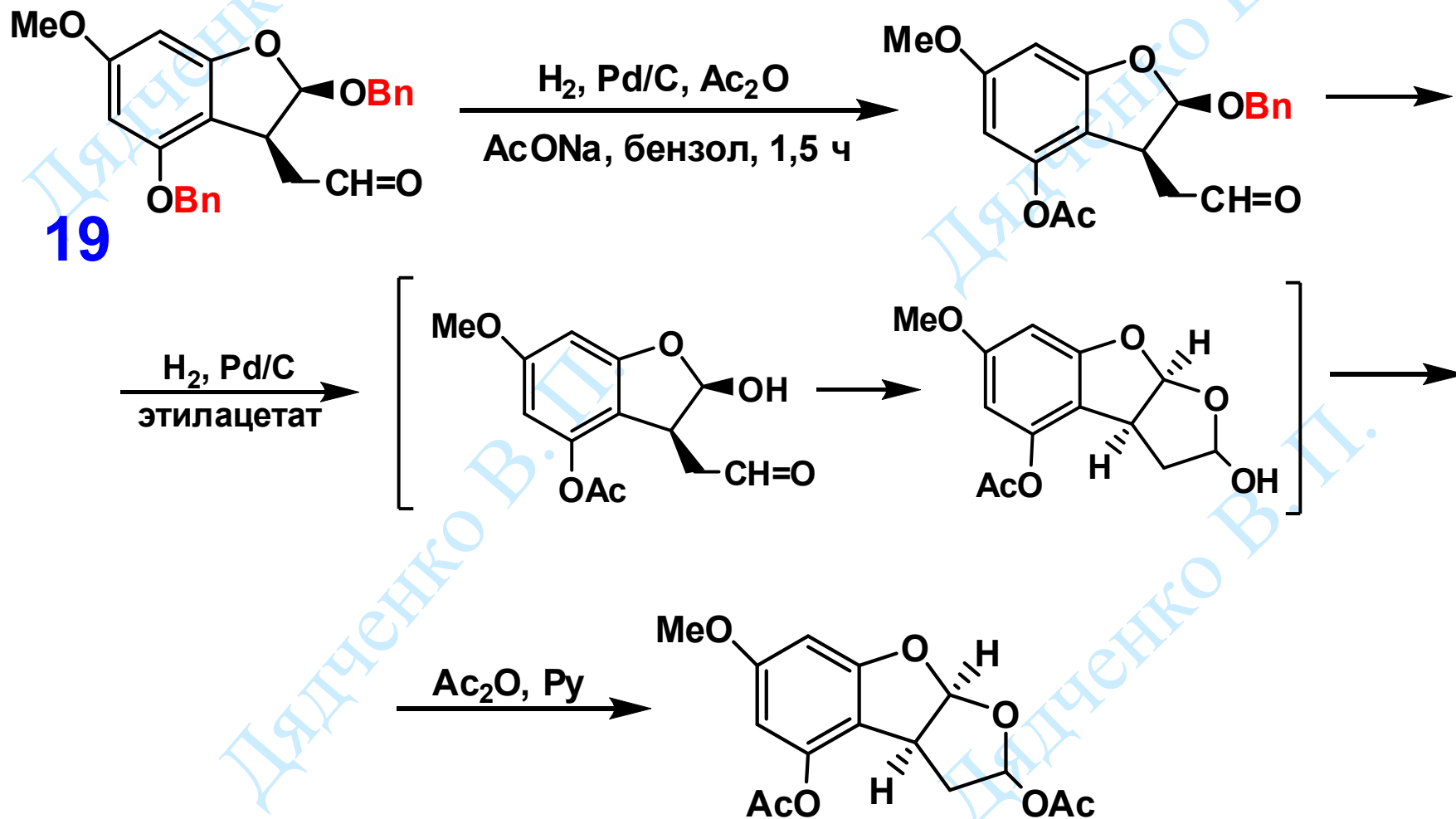
H_2O при значениях $\text{pH} < 4$

AlCl_3 , H_2/Pt , O_3 (-50°), $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$

RCOOH (50°), нагревание $> 250^\circ$

Начальные стадии синтеза афлатоксина

G. Büchi, S.M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 746



Удаление бензильной защиты гидрогенолизом

G. Büchi, S.M.Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 746

К раствору 700 мг **(1,7 ммоль) альдегида 19**
в 10 мл уксусного ангидрида и 7 мл бензола
прибавили 1,5 г ацетата натрия
и 150 мг 10%-ного палладия на угле.

Смесь гидрировали при атмосферном давлении.

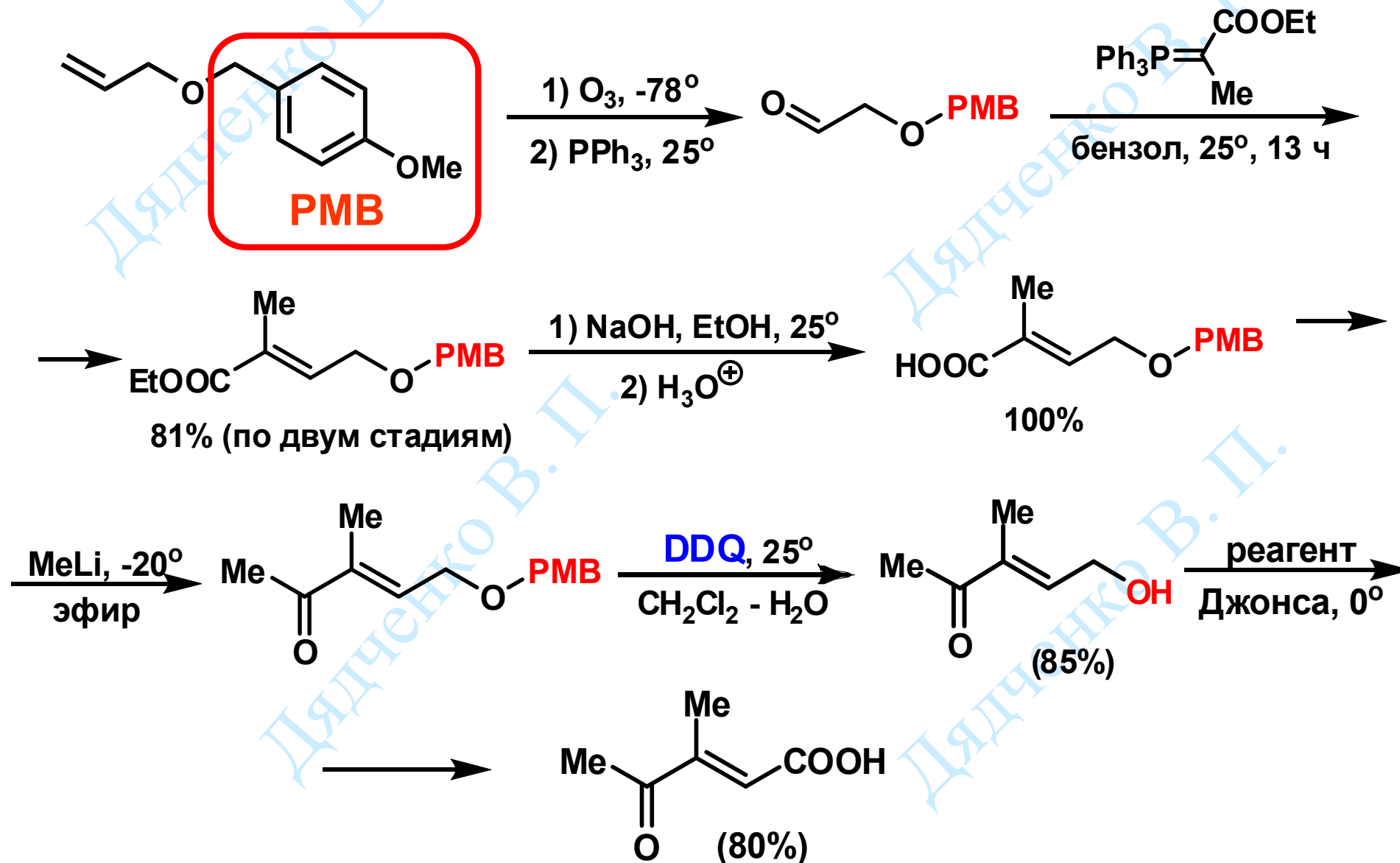
Через 1,5 часа поглотилось
250 мл (11 ммоль) водорода.

Смесь профильтровали через целит,
промыли водой, высушили MgSO_4
и упарили в вакууме.

Получили 500 мг бесцветного масла.

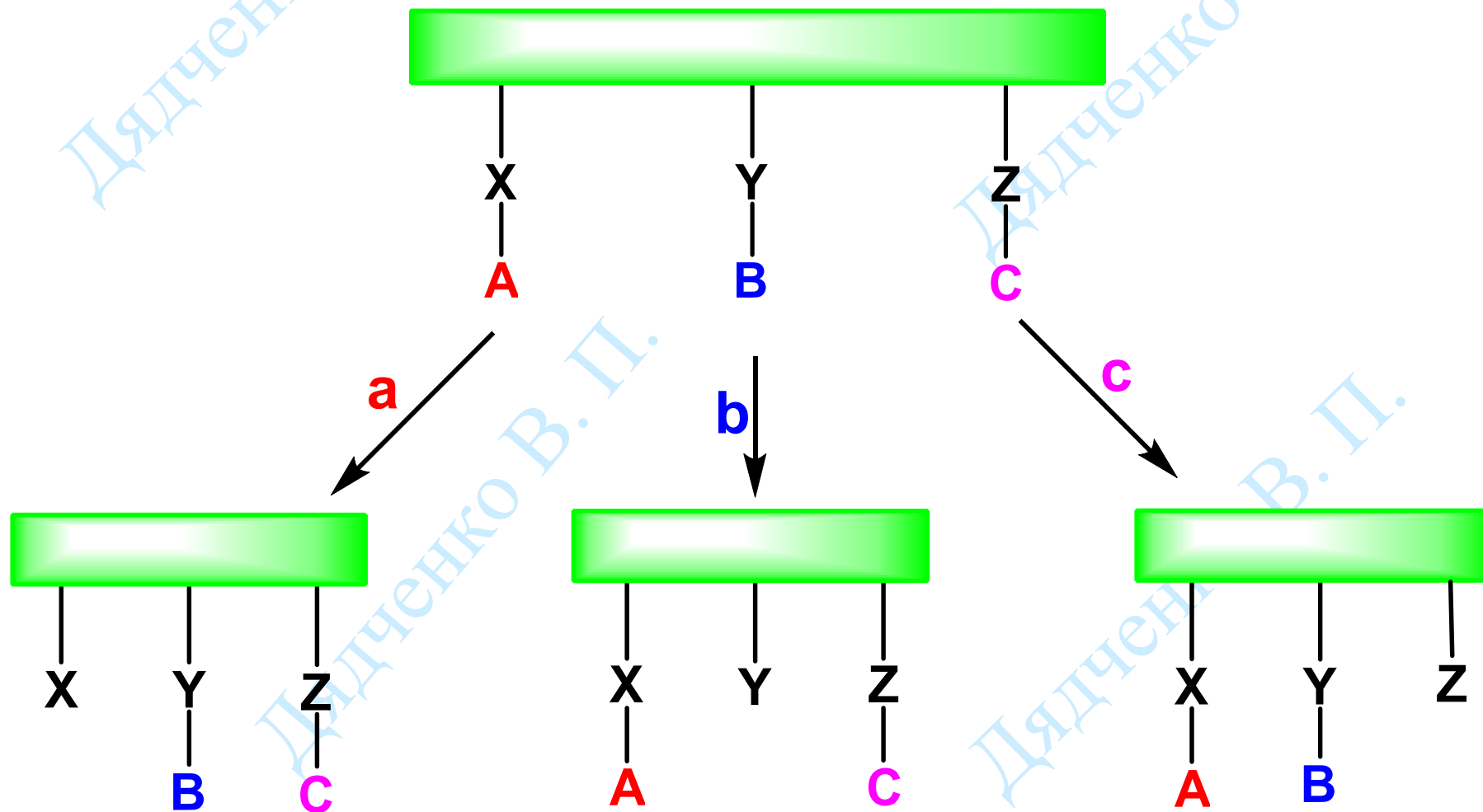
Применение *p*-метоксибензильной защиты

J.Ishihara, J.Myakawa, T.Tsujimoto, A.Murai, *Syn.Lett.*, 1997, p.1417



Ортогональная стабильность защитных групп

M. Schelhaas, H. Waldman, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1996, v. 35, p. 2056.



Ортогональная стабильность

