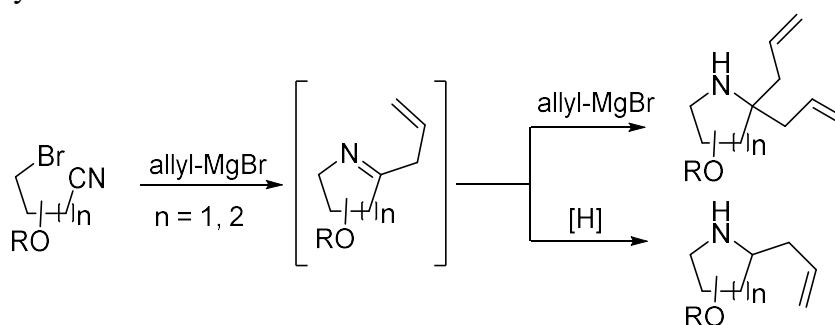


# Addition of Allylmagnesium Bromide to Bromonitriles as a Key Step in the Synthesis of Iminosugars

Autor: mgr inż. Michał Malik

Promotor: Prof. dr hab. Sławomir Jarosz

Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie, czy addycja bromku allilomagnezowego do  $\omega$ -bromonitryli może być wydajnym narzędziem w syntezie polihydroksylowych pochodnych piperydyny i piperolidyny, związków należących do grupy iminocukrów. W literaturze można znaleźć jedynie kilka publikacji, w których opisywane są podobne przemiany.



W pierwszej części pracy opisana została synteza polihydroksylowych  $\omega$ -bromonitryli. Związki te otrzymywane były z prostych węglowodanów zabezpieczonych grupami benzyłowymi w reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy i następczej reakcji w warunkach Appela ( $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CBr}_4$ ). Tak otrzymane związki posłużyły do badań nad tytułową przemianą.

Jak się okazało, addycja bromku allilomagnezowego do  $\omega$ -bromonitryli, prowadzona w toluenie i w obecności nadmiaru  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ , prowadzi do 2-allilopodstawionych pochodnych. Zaproponowany został stereochemiczny przebieg tej transformacji. Okazało się również, że addycja bromku allilomagnezowego do substratu rozpuszczonego w mieszaninie THF/DMPU prowadzi do 2,2-diallylopodstawionych produktów.

W drugiej części rozprawy opisano prace nad przekształceniem otrzymanych allilopochodnych w bicykliczne iminocukry. Przedstawiono, między innymi, jedenastoetapową syntezę (-)-kastanosperminy z D-ksylozy. Ważnym etapem tej ścieżki syntetycznej było wysoce stereoselektywne utlenienie pozycji allilowej przy pomocy katalizatora palladowego z wykorzystaniem grupy karbaminowej jako nukleofila.

W rozprawie przedstawiono także syntezę kilku innych bicyklicznych iminocukrów. W przemianach tych zastosowano procedurę typu *one-pot*, polegającą na metatezie olefin z zamknięciem pierścienia i następczym wykorzystaniu katalizatora rutenowego do *syn*-dihydroksylacji. Przedstawiono również syntezę jednej pochodnej *spiro*-cyklicznej, do otrzymania której wykorzystano, między innymi, utlenianie wiązania podwójnego równomolową ilością  $\text{OsO}_4$ .