**Получение новых спироциклических каркасов с помощью тандема перегруппировки Кляйзена и внутримолекулярного присоединения по Михаэлю**

***Вепрева А. С.,1 Янович А.Д.,2 Кантин*  *Г.П.,1 Дарьин Д.В.1***

*Студент, 1 курс магистратуры*

*1Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*2Академическая гимназия Санкт-Петербургского государственного университета,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: nastya\_vepreva15@mail.ru*

Спироциклические соединения представляют большой интерес в области медицинской химии, поскольку они обладают выраженной трехмерной структурой и умеренной конформационной жесткостью, что повышает вероятность комплементарности молекулы конкретной белковой мишени. В последние годы было разработано много эффективных подходов к синтезу спироциклических каркасов, в том числе с использованием диазореагентов на ключевом этапе построения спироцикла.

Диазоарилиденсукцинимиды (ДАС) представляют собой один из уникальных с точки зрения структуры и реакционной способности классов диазокарбонильных соединений. Недавно было показано, что их можно использовать для синтеза спироциклических тетрагидропиранов [1], оксиранов [2] и 2-бензоксепинов. [3]

В настоящей работе представлен эффективный способ получения новых спироциклических каркасов на основе Rh2(esp)2-катализируемого внедрения карбеноидов, генерируемых из ДАС, в связь O-H фенолов. Полученные продукты OH-внедрения подвергались перегруппировке Кляйзена с последующим one-pot внутримолекулярным присоединением по Михаэлю, катализируемым DABCO. Реакция циклизации во всех случаях протекала с высокой диастереоселективностью.



Рис. 1. Общая схема получения новых спироциклических каркасов с помощью тандема перегруппировки Кляйзена и внутримолекулярного присоединения по Михаэлю

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проектный грант 21-53-12001). Авторы благодарны Научно-исследовательскому центру магнитного резонанса, Центру химического анализа и материаловедения и Центру рентгеноструктурных методов Научного парка СПбГУ за получение аналитических данных.*

**Литература**

1. Dar'in, D., Kantin, G., Bakulina, O., Inyutina, A., Chupakhin, E., & Krasavin, M. Spirocyclizations Involving Oxonium Ylides Derived from Cyclic α-Diazocarbonyl Compounds: An Entry into 6-Oxa-2-azaspiro[4.5]decane Scaffold // *J. Org. Chem.* 2020, 85, 23, 15586–155992.

2. Laha, D., & Bhat, R. G. Silver-Catalyzed Epoxidation of Aldehydes Using Donor-/ Acceptor-type Vinyl Diazosuccinimides to Access Spiro-Pyrrolidinedioneoxiranes // *Asian J. Org. Chem.* 2020, 9, 918.

3. Vepreva, A.; Kantin, G.; Krasavin, M.; Dar'in. A General Way to Spiro-Annulated 2-Benzoxepines via Rh2(esp)2-Catalyzed [5+2] Cycloaddition of Diazo Arylidene Succinimides to Ketones // Synthesis. 2022, 54(22), 5128-5138.