

На правах рукописи



Магкоев Таймураз Тамерланович

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-(2-АЗИДОСТИРИЛ)ФУРАНОВ

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владикавказ – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Абаев Владимир Таймуразович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Осянин Виталий Александрович
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»), ведущий научный сотрудник НИС кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств»)

Доктор химических наук, доцент
Дяченко Иван Владимирович
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Луганский государственный педагогический университет», проректор по международной и проектной деятельности, профессор кафедры химии и биохимии)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «21» апреля 2026 года в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.2.398.05 при ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» по адресу: 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1, корп. 20, ауд. 312.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте СКФУ по адресу: 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1:

<https://ncfu.ru/upload/medialibrary/9e3/ve1s2tfn16av8a5egjgvddnbmfnpaj58/Dissertatsiya-Magkoev.pdf>

С авторефератом можно ознакомиться на сайте СКФУ:

<https://ncfu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/obyavleniya-o-zashchite-dissertatsiy/34463/>

Автореферат разослан « » марта 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.398.05,
кандидат химических наук



Е. В. Александрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На протяжении многих десятилетий центральной задачей в органическом синтезе остается построение сложных молекулярных архитектур, широко встречающихся в природе и живых системах, путем создания связей углерод-углерод. С другой стороны, явление ароматичности способствовало, пожалуй, наибольшим образом развитию органической химии как науки. Ввиду того, что подавляющее большинство химических соединений, являющихся неотъемлемой частью всех живых систем, по своей природе ароматические, то особое внимание всегда уделялось получению структурных аналогов таких соединений посредством различных реакций аннелирования, ароматизации и реароматизации. Кроме того, усиливающиеся в последние годы тренды атом-экономичности, экологичности, простоты проведения синтетических манипуляций накладывают заметный отпечаток на развитие стратегии органического синтеза. Так, во многом именно по этой причине особенно актуальными остаются исследования реакционной способности функциональных групп, из которых легко генерируются реакционноспособные частицы, способные вступать в дальнейшие превращения с образованием полициклических соединений многократно усложненной структуры. Одним из прекурсоров высокоактивных частиц является азидная группа, рациональность использования которой в органическом синтезе очевидна на протяжении последних 60 лет. Будучи легко вводимой на различных стадиях цепочек синтетических превращений, азидная группа склонна к образованию электронодефицитных короткоживущих частиц – нитренов, уникальность которых заключена в их способности взаимодействовать с широким набором функциональных групп как внутри-, так и межмолекулярно, приводя к структурному разнообразию различных азотистых гетероциклов, перспективных как для изучения на физиологическую активность, так и с точки зрения ценных свойств для материаловедения.

Особым примером ароматического соединения, сочетающего в себе одновременно свойства стабильности и лабильности, является пятичленный кислородсодержащий гетероцикл – фуран. Помимо реакций электрофильного замещения, характерных для электроноизбыточных гетероциклов, фурановое ядро

вступает в реакции раскрытия, рециклизации, деароматизации, полимеризации – процессов, приводящих к широчайшему ряду продуктов кардинально отличающейся природы. Очевидно, что реакции рециклизации обладают особым потенциалом, поскольку при наличии подходящих реакционных фрагментов внутри молекулы, содержащей фурановый цикл, возможны трансформации, в которых ядро фурана становится вовлеченным в образование новой гетероциклической системы, предоставляя от одного до четырех атомов углерода. Следовательно, при подборе различных внутримолекулярных комбинаций электрофильных фрагментов и фуранового цикла, теоретически возможно получение большого ряда различных гетероароматических производных. Разумеется, не в последнюю очередь привлекательно применение производных фурана в органическом синтезе благодаря их доступности из источников возобновляемого сырья, а именно богатых пентозанами отходов сельскохозяйственной продукции. Очевидно, что вовлечение азидной группы, способной к генерации электрофильных азотистых частиц, с фурановым ядром в единый химический процесс, стало бы особо перспективным направлением. Прикладная ценность такого сочетания заключалась бы в возможности генерировать привилегированные азотистые гетероциклические системы путем простейших синтетических манипуляций, не требующих применения специфичных условий, реагентов и катализаторов. Изучение селективности и прочих особенностей течения таких реакций позволило бы накопить новые знания о химическом поведении как фуранового цикла, так и азидной группы. Кроме того, особо ценными являются региодивергентные реакции, приводящие из одного исходного соединения к двум различным продуктам в зависимости от условий проведения.

Простейшим сочетанием азидной группы и фуранового цикла в дивергентном процессе стали бы дизамещенные *алкены*, несущие два конкурирующих реакционных центра для азидной группы – кратную углерод-углеродную связь и ядро фурана. Такими объектами служат замещенные производные *орто*-азидостирола – субстраты реакции Сандберга. Теоретически кульминацией таких реакций могли бы становиться различные азотистые гетероциклические системы, распределение которых коррелировало бы как с реакционными параметрами, так и со структурой исходных субстратов. Однако, синтез таких исходных соединений

сопряжен с определенными трудностями при функционализации фурана надлежащими заместителями, что связано с его ацидофобностью и лабильностью. Ввиду того, что число методов введения разнообразных функциональных групп в ядро фурана весьма ограничено, разработка простых и эффективных способов модификации производных фурана является чрезвычайно актуальной проблемой.

Цель работы заключается в выявлении закономерностей взаимодействия азидной группы и фуранового ядра в субстратах с конкурирующими реакционными центрами на примере 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфурана), в разработке на основе выявленных закономерностей региоселективных методов синтеза производных индола и хинолина, а также в изучении реакционной способности полученных соединений.

В соответствии с поставленной целью в ходе исследования были сформулированы следующие основные **задачи**:

- разработка нового препаративного метода синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей, в том числе фурфурилфосфониевых солей, актуального для лабильных субстратов;
- поиск метода синтеза (*бис*-(5-метилфуран-2-ил)-метил)-дифенилфосфиноксида для получения *геминально* дизамещенных производных 2-азидостирола;
- исследование фотолитического, термолитического и каталитического разложения азидной группы в производных 2-(2-азидостирил)-5-метилфурана и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфурана);
- изучение реакционной способности синтезированных производных 2-ацилвинилхинолина в реакциях [3+2]-циклоприсоединения;

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость. В основе диссертации лежит методологически новая концепция взаимодействия азидной группы с фурановым циклом, практически не имеющая аналогов в литературе. В ходе выполнения работы впервые было проведено систематическое исследование реакции Сандберга на примере фурановых субстратов с конкурирующими реакционными центрами; установлены закономерности протекания реакций. Разработаны региоселективные методы получения производных 2-фурилиндола, 2,3-дифурилиндола и 2-ацилвинилхинолина из 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и

2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)-*бис*-(2-метилфуранов). Разработан эффективный одностадийный метод получения (гет)арилметилфосфониевых солей, актуальный для таких чувствительных субстратов, как салициловые, фурфуроловые и индолилметиловые спирты, пригодный для одnoreакторного превращения (гет)арилметиловых спиртов в олефины посредством проведения реакции Виттига без выделения промежуточной соли. Найден эффективных метод синтеза не известного ранее (*бис*(5-метилфуран-2-ил)-метил)-дифенилфосфиноксида. На примере (*E*)-4-(6-метоксихинолин-2-ил)-бут-3-ен-2-она показана необычная реакция [3+2]-циклоприсоединения, сопровождающаяся фрагментацией с образованием производного 3-формил-пирроло[1,2-*a*]хинолина.

Достоверность полученных результатов. Все синтезированные целевые и промежуточные вещества были охарактеризованы с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

Личный вклад автора. Все представленные в данной работе результаты были получены при непосредственном участии автора на всех стадиях проведения исследований: выборе и постановке проблем, определении направления, целей и задач научного исследования, а также в реализации экспериментов, анализе, обработке, теоретическом обосновании полученных результатов и формулировании выводов.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на VI-VII Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь 2022, 2024), Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2025 (Владикавказ, 2025).

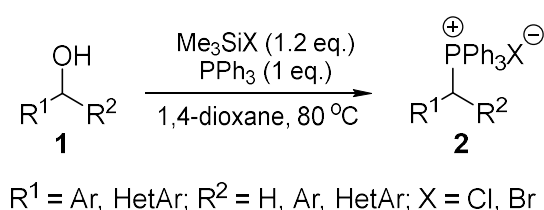
Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных (*Глава 1*), обсуждения результатов (*Глава 2*), экспериментальной части (*Глава 3*), выводов и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах машинописного текста и содержит 59 схем, 4 таблицы, 3 рисунка. Список литературы включает 118 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Одностадийный метод синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей

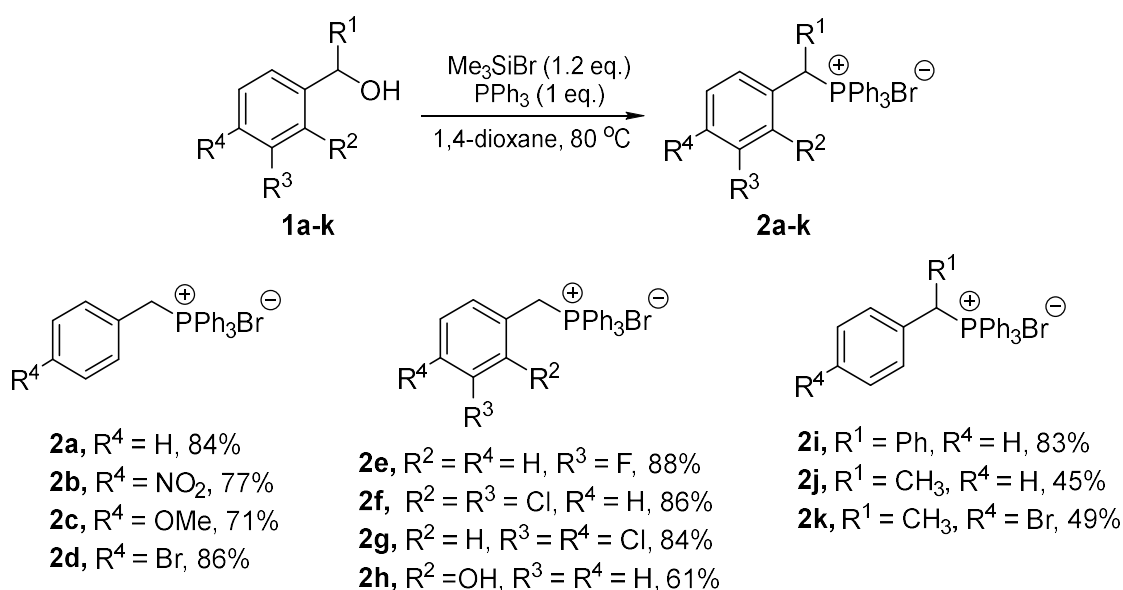
На первом этапе исследований по данному направлению был разработан новый и эффективный одностадийный метод получения (гет)арилметилфосфониевых солей **2** из соответствующих (гет)арилметилкарбинолов **1**, основанный на обработке исходных карбинолов триметилбромсиланом и трифенилфосфином (схема 1).

Схема 1



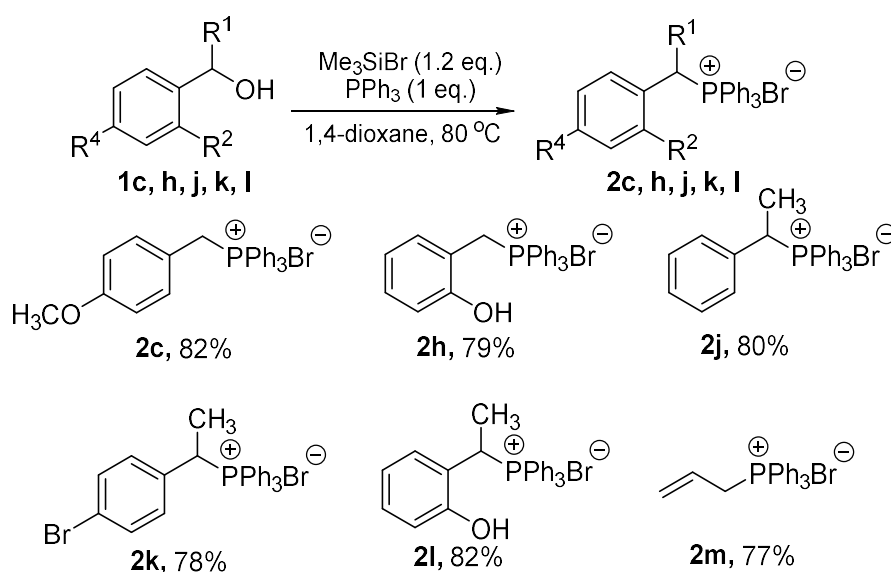
Предложенный метод применим к широкому кругу замещенных первичных и вторичных бензиловых спиртов, в частности, к салициловому спирту **1h**, позволяя синтезировать соответствующие фосфониевые соли в одну стадию и избавляя тем самым от необходимости выделения и очистки раздражающих промежуточных галогенидов (схема 2).

Схема 2



Установлено, что предлагаемая методика хорошо подходит для получения с высокими выходами различных бензилфосфониевых солей, несущих в ароматическом ядре такие заместители, как алкокси-, гидрокси-, нитрогруппа (**2a-2g**). Несколько более низкий выход соединения **2h** связан, по-видимому, с частичной дегидратацией исходного салицилового спирта с образованием *орто*-хинонметида, склонного к различным побочным реакциям. Показано также, что разработанный протокол эффективен для получения вторичных бензилфосфониевых солей. В частности, бензгидрол **1i** в условиях реакции превратился в дифенилметилфосфониевую соль **2i** с выходом 83%. В случае же вторичных метилфосфониевых солей **2j, k** желаемые продукты были получены со средними выходами, сопровождаясь образованием примерно равных количеств соответствующих стиролов. Образование стиролов в качестве побочных продуктов может быть обусловлено наличием вторичного бензильного карбокатиона как интермедиата при конверсии исходного спирта в бромид. Найдено, однако, что применение обратной последовательности, то есть, добавление триметилбромсилана к раствору исходного карбинола и трифенилфосфина, привело к образованию соединений **2j, k** с высоким выходом, равно как и некоторых других вторичных бензилфосфониевых солей; аллиловый спирт также был превращен в аллилфосфониевую соль **2m** (схема 3).

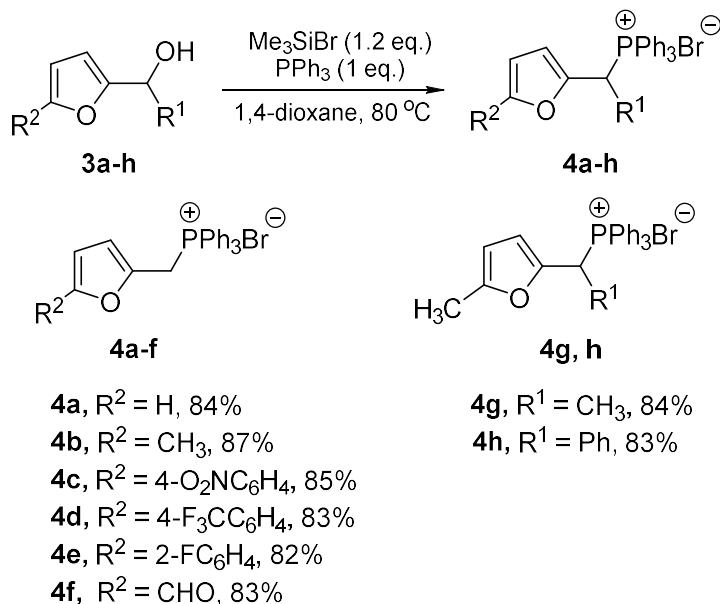
Схема 3



Далее была протестирована возможность применения одnoreакторной методики к синтезу производных фурфурилфосфониевых солей. Обнаружено, что нагревание

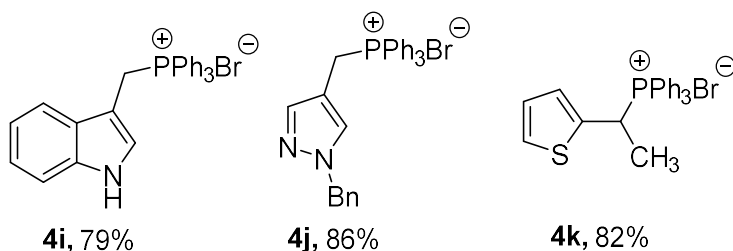
смеси фурфурилового спирта **3a**, триметилбромсилана и трифенилфосфина при 80 °С в растворе 1,4-диоксана приводит к образованию соответствующей фосфониевой соли с выходом 84% (**схема 4**).

Схема 4



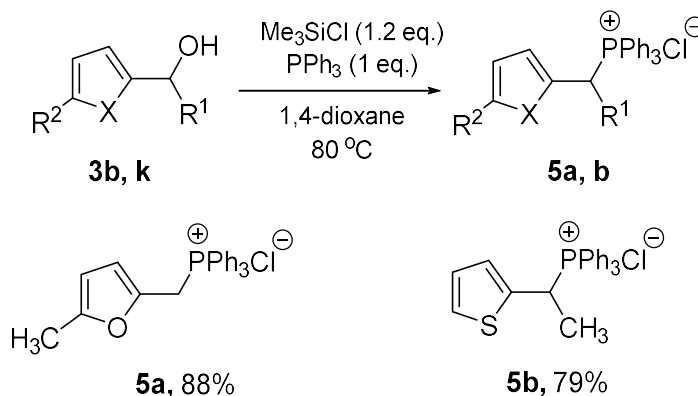
Была синтезирована серия фурфурилфосфониевых солей. 5-Метил- и 5-арилзамещенные фурфуриловые спирты **3b–e**, 5-гидроксиметилфурфуrol **3f**, α-метил- и α-фенил-фурфуриловые спирты **3g, h** были гладко превращены в соответствующие фосфониевые соли **4** с выходами 82–87%. Мы показали также, что такие замещенные карбинолы, как индол-3-илметил **3i**, *N*-бензилпиразол-4-ил **3j** и α-метил-2-тиенилметил **3k** легко приводят к соответствующим (гетероарил)метилфосфониевым солям **4j–k** (**схема 5**).

Схема 5



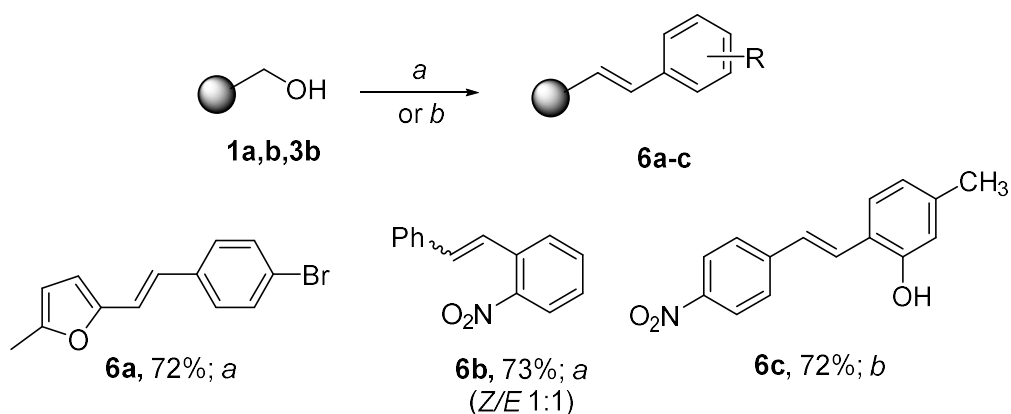
В качестве мягкого галогенирующего агента для описываемой реакции возможно использование триметилхлорсилана, что приводит к хлоридам соответствующих фосфониевых солей **5a, b** с высокими выходами (**схема 6**). Наилучшие результаты достигаются при добавлении галогенирующего агента к смеси исходного карбинола и трифенилфосфина с последующим нагреванием.

Схема 6



Далее была продемонстрирована возможность одnoreакторного синтеза замещенных алкенов посредством реакции Виттига без выделения фосфониевых солей, получаемых по описываемому методу. К первоначально синтезированным солям **4b** и **2a** были прибавлены 4-бромбензальдегид и 2-нитробензальдегид, после чего смесь обрабатывалась метилатом натрия (схема 7).

Схема 7



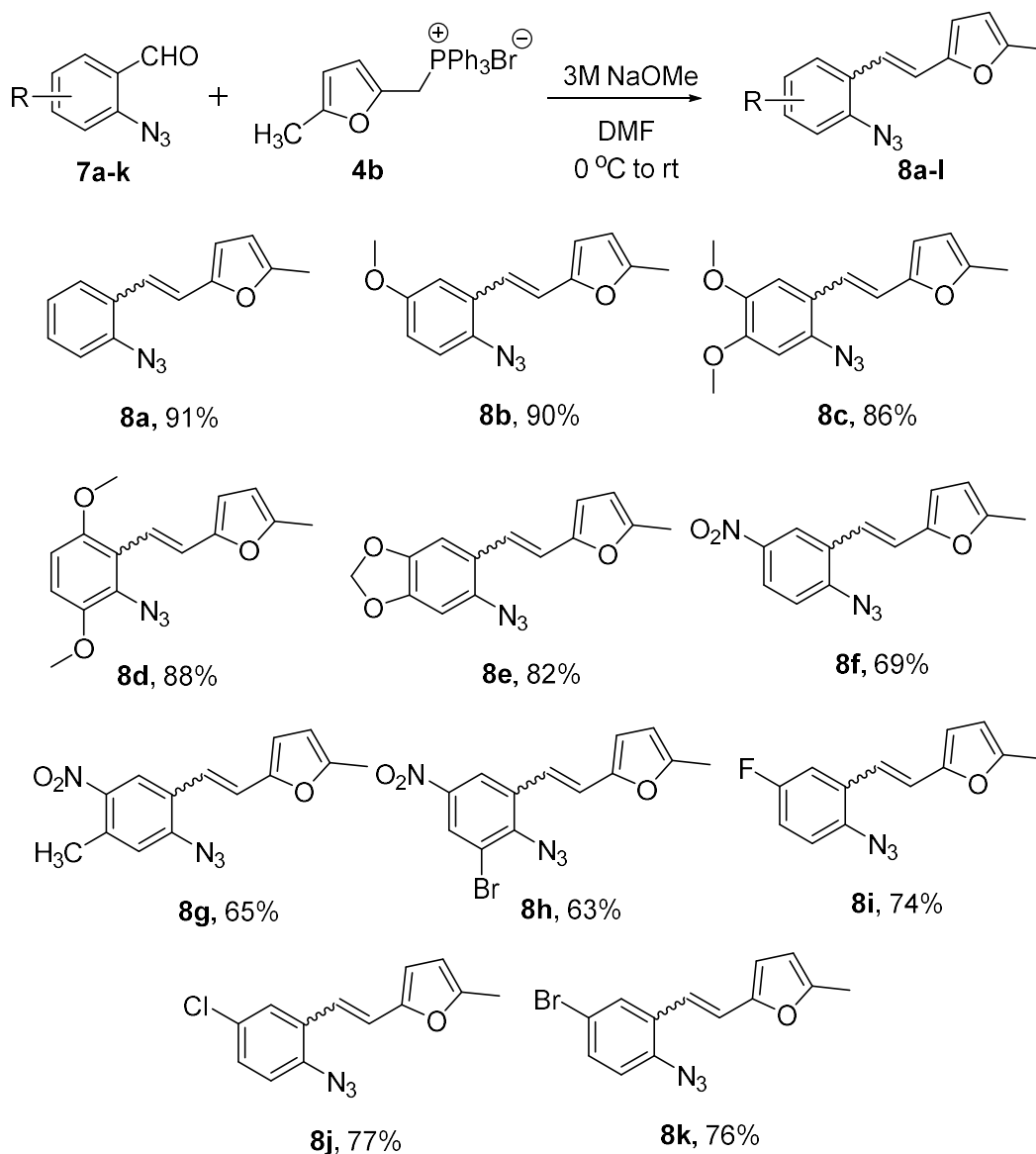
- (a) Me_3SiBr , PPh_3 , 1,4-dioxane, $80\text{ }^\circ\text{C}$, then aldehyde, NaOMe 1,4-dioxane, $5\text{ }^\circ\text{C}$ to rt;
 (b) Me_3SiBr , 1,4-dioxane, $80\text{ }^\circ\text{C}$, then PPh_3 1,4-dioxane, $80\text{ }^\circ\text{C}$, then aldehyde, NaOMe , 1,4-dioxane, $5\text{ }^\circ\text{C}$ to rt.

Целевые алкены **6a**, **b** были выделены с выходами 72% и 73%, соответственно. Помимо этого, путем последовательной обработки исходного 4-нитробензилового спирта **1b** триметилбромсиланом в 1,4-диоксане при нагревании, трифенилфосфином, и, наконец, 4-метилсалициловым альдегидом и метилатом натрия, с хорошим выходом был синтезирован стильбен **7c**.

2. Реакция Сандберга на примере 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов

На втором этапе исследований было изучено термическое разложение азидной группы в производных 2-(2-азидостирил)-5-метилфурана (реакция Сандберга). Путем олефинирования производных *орто*-азидобензальдегида **7a-k** фурфурилфосфониевой солью **4b** была наработана серия олефинов **8a-l** (схема 8).

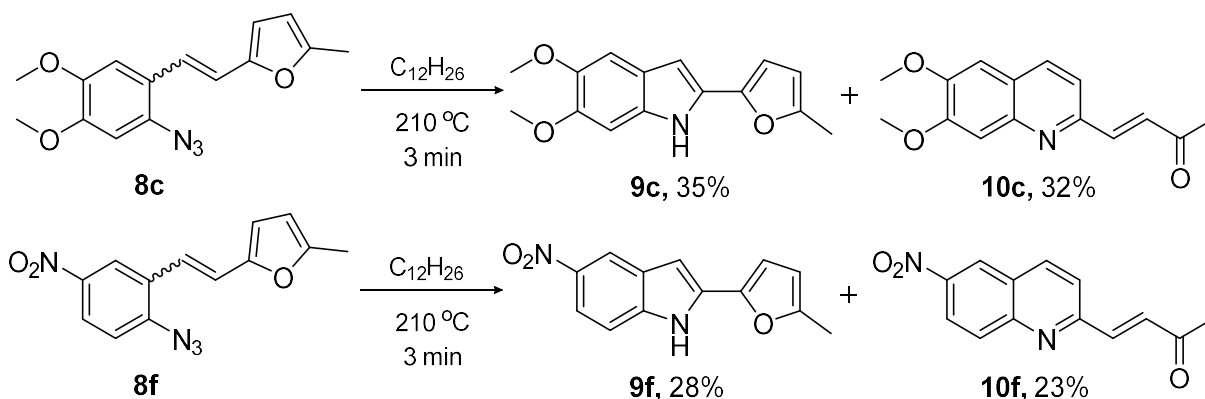
Схема 8



Олефины **8a-k** в целом были синтезированы с высокими выходами в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров. Ожидается, что выходы целевых алкенов несколько уменьшались при наличии электроноакцепторных заместителей, как в случае **8f-h**. После очистки и выделения стильбены **8c, f** были подвержены термоллизу в додекане, что приводило

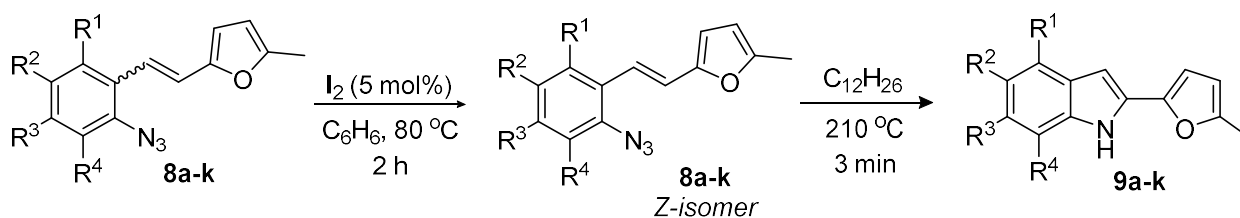
к приблизительно эквивалентной смеси двух продуктов – производных 2-фурилиндола **9c, f** и 2-ацилвинилхинолина **10c, f** (схема 9).

Схема 9

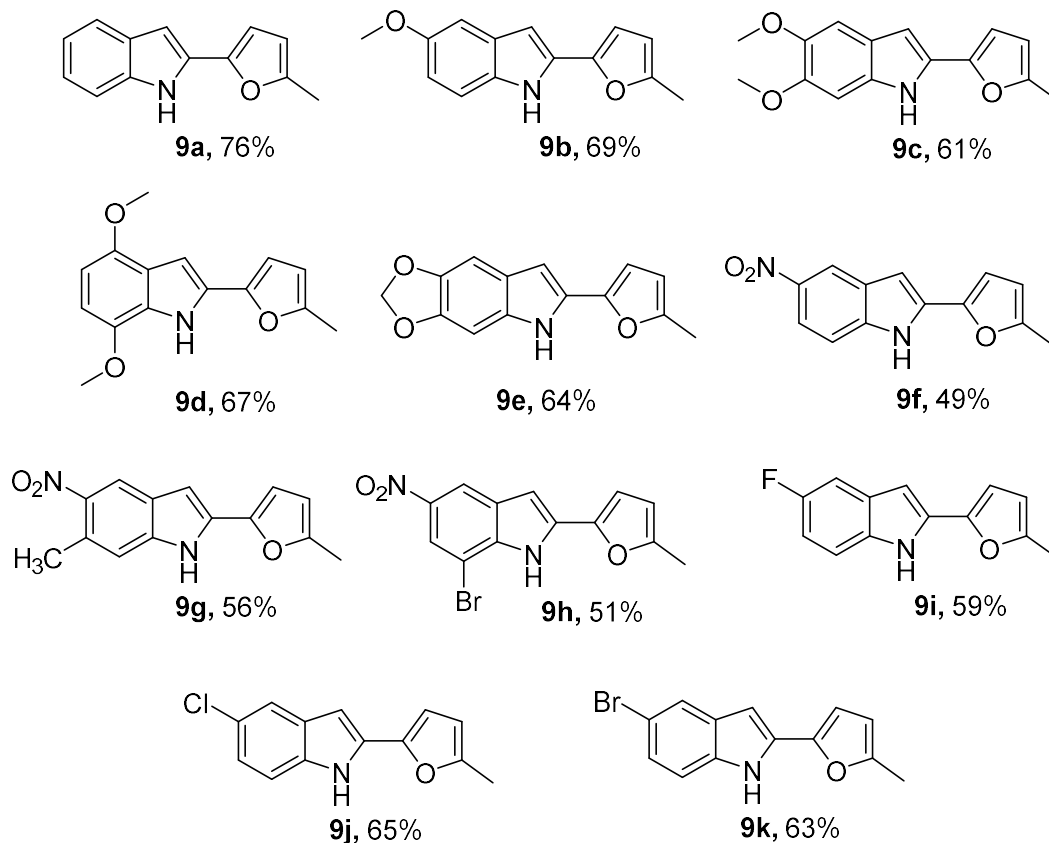


Очевидно, выходы продуктов **9c, f** и **10c, f** коррелировали с количествами *цис*- и *транс*-изомеров в смеси исходных олефинов **8c, f**. То есть, проблема селективизирования термоллиза связана, в первую очередь, с возможностью проведения стереоселективной реакции Виттига. С другой стороны, электрофильная изомеризация исходных алкенов с помощью молекулярного йода может привести к олефину преимущественно *транс*-конфигурации. Действительно, попытки селективного получения производных 2-фурилиндола **9** с высокими выходами были успешны в случае термоллиза олефинов **8** с предварительным нагреванием последних с каталитическими количествами йода в бензоле (схема 10).

Схема 10



Производные 2-ацилвинилхинолина не были обнаружены даже в следовых количествах. Таким образом, было установлено, что исходные олефины **8** *транс*-конфигурации склонны претерпевать атаку нитрена по двойной связи, приводя к традиционным продуктам реакции Сандберга – 2-фурилиндолам **9**, ряд которых был наработан (схема 11).

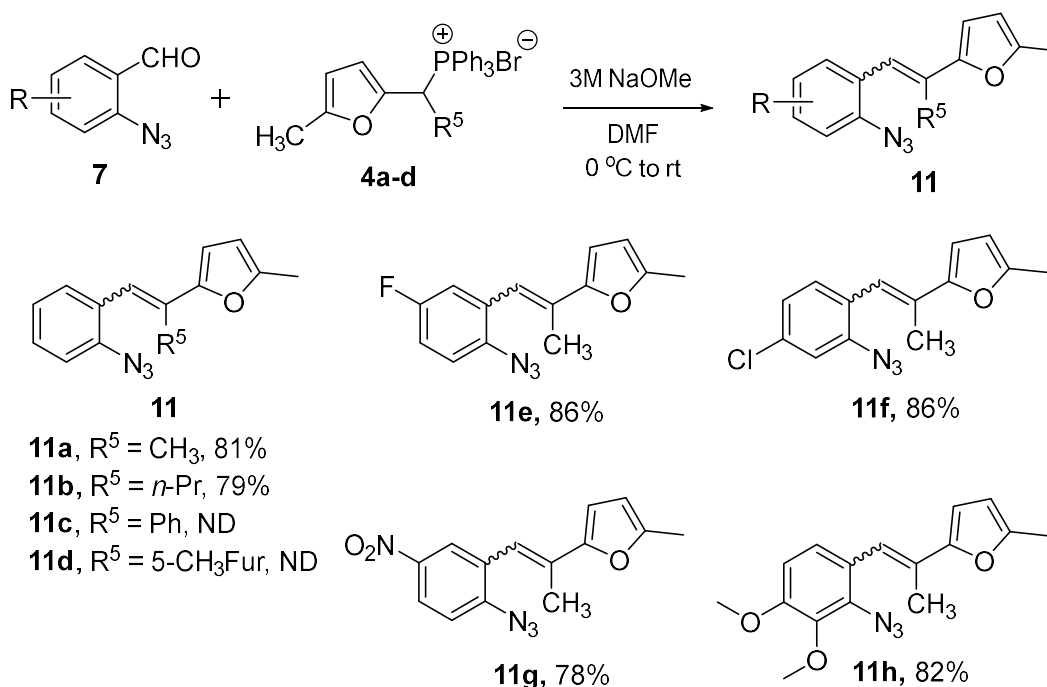


2-Ацилвинилхинолинам **10f, c** предшествовали *цис*-изомеры исходных стильбенов – конфигурация, при которой выгодна нитреноидная рециклизация фурана. Именно проблема региоселективности атаки нитрена оставляет вопрос возможности избирательного получения 2-ацилвинилхинолинов **10** открытым.

3. Термолитическое, каталитическое и фотолитическое разложение азидной группы на примере *геминально* замещенных 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов.

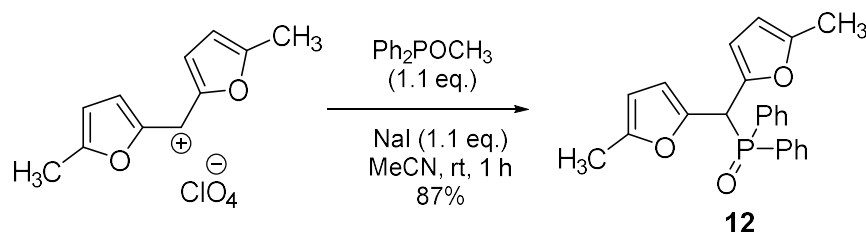
С целью добиться региоселективной атаки нитрена по одному из двух конкурирующих реакционных центров – $C-sp^2$ атому или фурановому ядру – проведено систематическое исследование реакций термолитического, каталитического и фотолитического разложения азидной группы в *геминально* замещенных 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранах. Ключевые 2-(2-азидофенил)алкен-1,1-диил)*бис*(2-метилфураны) были синтезированы с помощью реакции Виттига легкодоступных 2-азидобензальдегидов **7** и вторичных фурфурилфосфониевых солей **4** (схема 12).

Схема 12



В случае вторичных фосфониевых солей **4c, d**, несущих ароматические заместители, образования олефинов **11** не наблюдалось, поскольку исходные соли разлагались под действием оснований. Варьирование условий реакций оказалось безуспешным для получения желаемых продуктов. Для преодоления трудностей, возникших с синтезом олефинов, несущих два геминальных ароматических заместителя, была использована одна из модификаций олефинирования Виттига – реакция Хорнера-Виттига. Для введения дополнительного фурильного заместителя был синтезирован не известный ранее (дифурил)метилфосфиноксид **12**, тогда как получение бензил(фурил)фосфиноксида стало невозможным вследствие недоступности бензил(фурил)перхлората (схема 13).

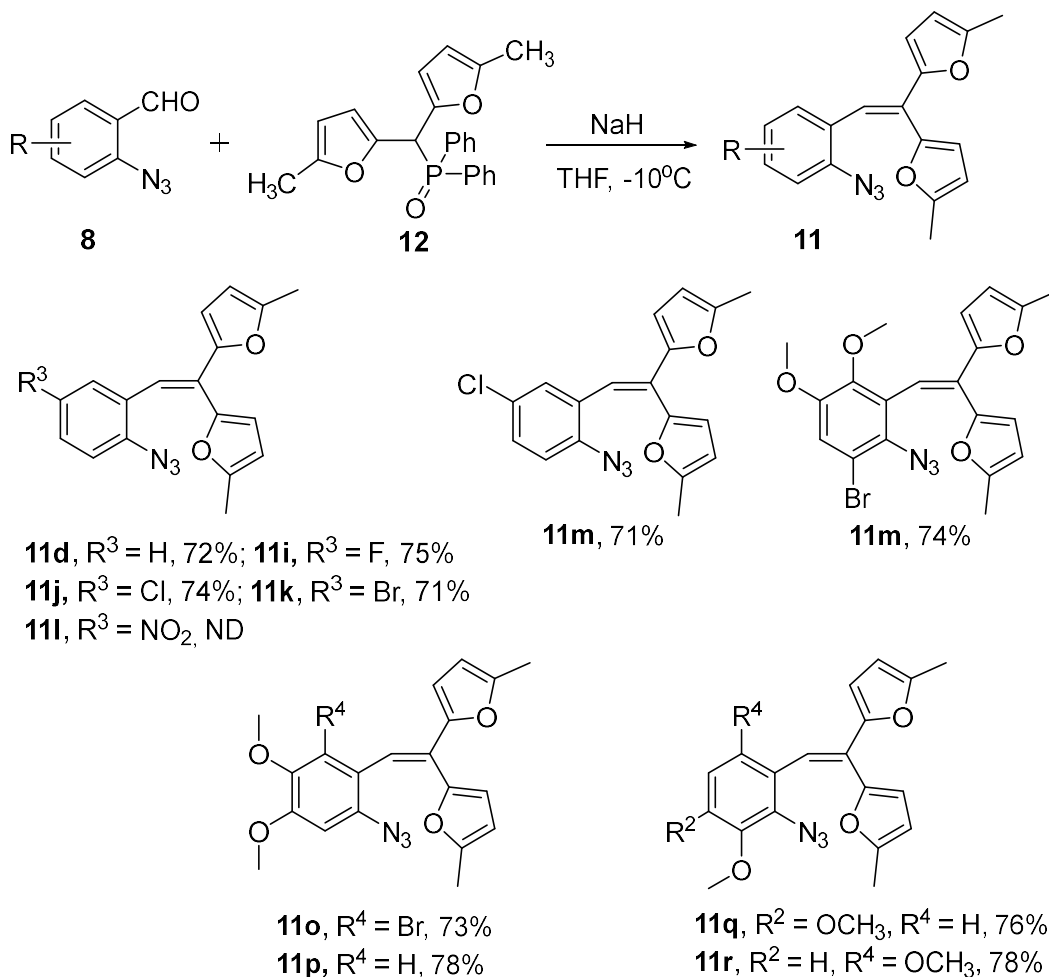
Схема 13



Соединение **12** затем было введено в реакцию олефинирования по Хорнеру-Виттигу с производными 2-азидобензальдегида **7**. β,β-Дифурилстиролы **11d, i–r**, замещенные атомами галогенов, метокси-группами и их различными комбинациями, были

получены с высокими выходами. Ограничения реакции проявились в случае нитрозамещенного 2-азидобензальдегида **8l** – образования β,β -дифурилстирола **11l** в этом случае не наблюдалось (схема 14).

Схема 14



Далее была изучена общность и ограничения реакций разложения синтезированных β,β -дифурилстиролов **11**; исследовано три различные методики генерирования нитрена в данных субстратах. Первый метод (А, каталитический) включал кипячение растворов исходных азидов в толуоле в присутствии 5 мольных % $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$. Термический метод (Б) основывался на флэш-термолизе в растворе додекана при 180°C . Фотолитический метод (В) заключался в облучении растворов исходных олефинов в ацетонитриле синим светом длиной волны 455 нм при 30°C на протяжении 30 минут. Применение всех трех методик к монофурильным азидостиролам **11** неизменно приводило к образованию 3-фурилиндолов с высокими выходами, при этом не было обнаружено каких-либо других продуктов. Природа

заместителей не влияла существенным образом на ход реакций (схема 15, таблица 1).

Схема 15

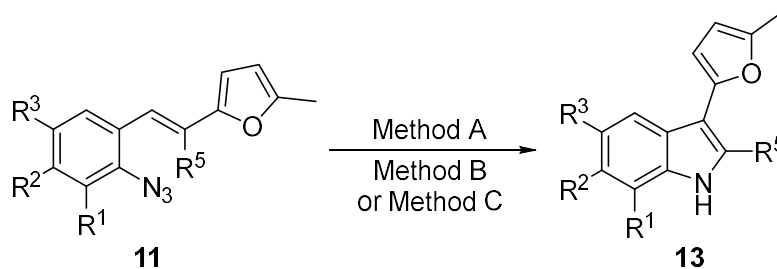


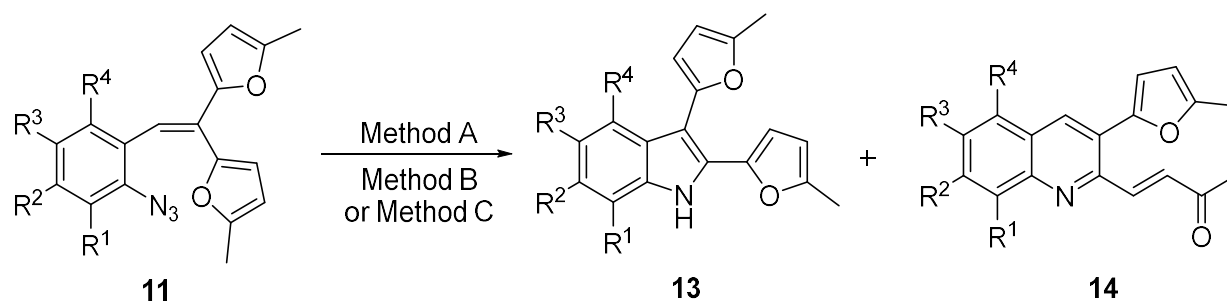
Таблица 1 – Выходы продуктов 13, полученных по трем методикам

						Выход продукта 13, %		
						Метод А	Метод В	Метод С
11	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	t, ч	13	13	13
a	H	H	H	CH ₃	24	83	82	84
b	H	H	H	<i>n</i> -Pr	48	82	79	83
e	H	H	F	CH ₃	16	85	85	82
f	H	Cl	H	CH ₃	18	80	78	79
g	H	H	NO ₂	CH ₃	48	78	81	78
h	OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	16	77	78	81

Полученные результаты могут быть объяснены тандемной циклизацией, сопровождающейся исключительной миграцией фуранового цикла.

Реакционная способность β,β -дифурилстиролов 11 в условиях каталитического, термолитического и фотолитического разложения азидной группы также была исследована с применением методов А, Б и В (схема 16, таблица 2).

Схема 16

Таблица 2 – Выходы продуктов **13** и **14**, полученных по трем методикам

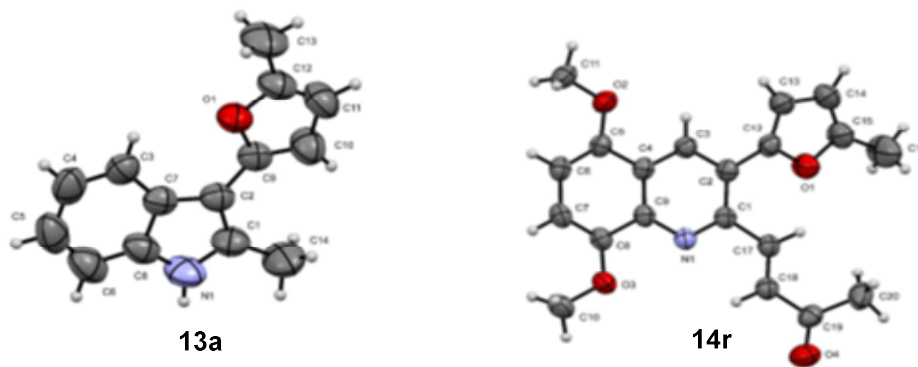
Выход продуктов 13 , 14 %											
						Метод А		Метод В		Метод С	
11	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t, ч	13	14	13	14	13	14
d	H	H	H	H	16	74	следы	следы	73	следы	70
i	H	H	F	H	24	70	следы	следы	68	следы	71
j	H	H	Cl	H	22	72	следы	следы	71	следы	68
k	H	H	Br	H	18	74	следы	следы	70	следы	72
m	H	Cl	H	H	20	75	следы	следы	73	следы	69
n	Br	H	OCH ₃	OCH ₃	36	ND	80	ND	81	ND	78
o	H	OCH ₃	OCH ₃	Br	48	73	следы	следы	72	следы	75
p	H	OCH ₃	OCH ₃	H	22	84	следы	следы	82	следы	80
q	OCH ₃	OCH ₃	H	H	18	81	следы	следы	79	следы	78
r	OCH ₃	H	H	OCH ₃	16	ND	85	ND	81	ND	84

Результатами экспериментов, включающих каталитическое генерирование нитрена (метод А), во всех случаях являлось преимущественное образование продуктов миграции – 2,3-дифурилиндолов **13** по аналогии с монофурилзамещенными олефинами **11** (схема 15, таблица 1). Анализ реакционных смесей показывал наличие следовых количеств хинолинов **14**. Интересно отметить, что наличие стерически объемных заместителей в исходных олефинах (R¹, R⁴) способствовало образованию исключительно 2-ацилвинилхинолинов **14n**, **r**. Наличие в этих

положениях заместителей с необходимыми стереоэлектронными свойствами благоприятствовало достижению молекулой субстрата предпочтительной конформации, приводящей к производным хинолина **14**.

Затем были применены термолитический (В) и фотолитический (С) методы генерации нитрена из β,β -дифурилстиролов **11**. В этих случаях наблюдалось изменение региоселективности реакций, в результате чего преобладающими продуктами оказывались хинолины **14**, тогда как 2,3-дифурилиндолы **13** были обнаружены лишь в следовых количествах. Электронные факторы исходных β,β -дифурилстиролов **11** не оказывали существенного влияния на ход реакций; как 2,3-дифурилиндолы **13**, так и 3-фурил-2-ацилвинилхинолины **14** были выделены с высокими выходами. Стоит отметить, что ацилвинильный заместитель в продуктах **14** имеет *транс*-конфигурацию во всех случаях. Структура всех соединений подтверждена методами ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Кроме того, для однозначного подтверждения структуры соединений **13a** и **14r** осуществлен рентгеноструктурный анализ (Рис. 1).

Рисунок 1. Структура соединений **13a** и **14r** по данным РСА



4. Модификация полученных соединений; 2-ацилвинилхинолины в реакциях [3+2]-циклоприсоединения.

Наконец, в рамках проведения исследований на данную тематику предпринято несколько попыток функционализации полученных соединений. Поскольку 2-ацилвинилхинолины можно рассматривать как сопряженные азилены, способные вступать в реакции циклоприсоединения, было решено проверить возможность получения трициклических конденсированных систем путем взаимодействия 2-ацилвинилхинолинов с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты. Однако, выделить

индивидуальные продукты реакции [3+2]-циклоприсоединения между незамещенным 2-ациливинилхинолином **10a** и диметилацетилендикарбоксилатом **15** не удалось; варьирование различных реакционных параметров не привело к каким-либо результатам (схема 17, таблица 3).

Схема 17

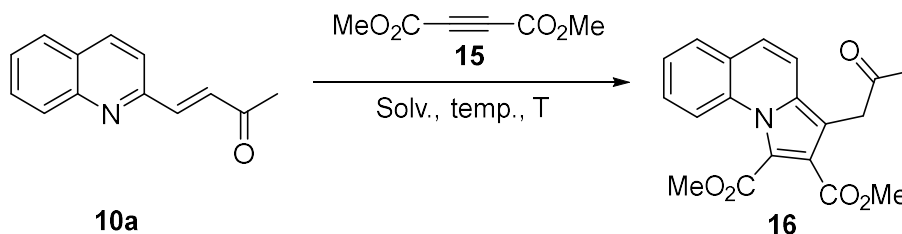


Таблица 3 - Попытки оптимизации [3+2]-циклоприсоединения для **11a**

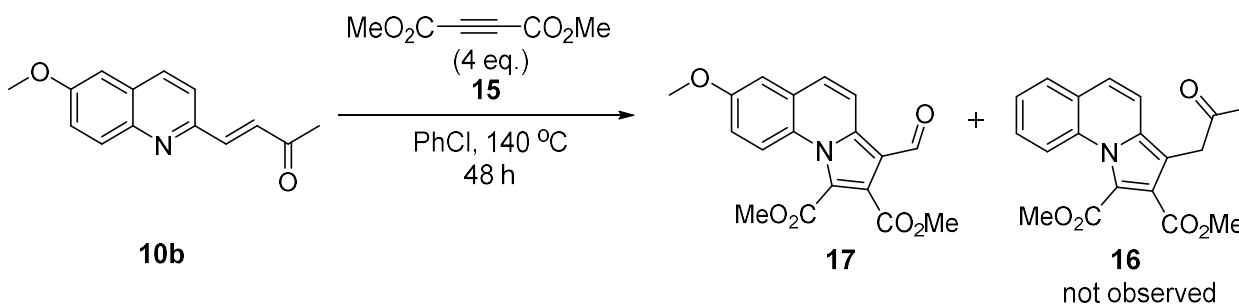
№	Растворитель	15 , экв.	T, °C	t, ч	Выход 16 , %
1	ТГФ	2	65	4	н/о
2	ТГФ	2	65	12	н/о
3	Дихлорэтан	2	85	12	н/о
4	Толуол	2	110	24	н/у
5	Толуол	4	110	48	н/у
6	C ₆ H ₄ Cl ₂	4	150	48	н/у

Проведение реакции в таких растворителях, как тетрагидрофуран и 1,2-дихлорэтан (№ 1, 2, 3), вовсе не приводило к каким-либо результатам, и исходное вещество **10a** было выделено в неизменном виде во всех трех случаях. Контроль ТСХ показывал, что кипячение в толуоле (№ 4) на протяжении 24 часов привело к образованию сложной смеси продуктов; при хроматографии на силикагеле элюентом петролейный эфир/этилацетат (3:1) удалось выделить лишь два вещества, обладающих очень близкими показателями R_f (R_f = 0.7-0.75, PE/EA 1:1). Выход комбинированных фракций, содержащих смеси двух неизвестных соединений, составил около 37%. Увеличение количества соединения **16** до 4 эквивалентов с более длительным проведением реакции в толуоле (№ 5) привело к полному израсходованию хинолина **11a**. Реакция вновь сопровождалась образованием сложной смеси продуктов, и при колоночной хроматографии реакционной массы удалось выделить лишь смесь предположительно двух продуктов с близкими показателями R_f; выход

комбинированных смесевых фракции, как и в случае эксперимента №4, составил около 40%. При нагревании хинолина **11a** с 4 эквивалентами ацетилендикарбоксилата **16** в 1,2-дихлорбензоле полной конверсии исходного соединения удалось достичь лишь через 48 часов (№ 6), хотя при этом, наряду с образованием сложной смеси продуктов, наблюдалось и значительное осмоление реакционной массы. Аналогично экспериментам № 4, 5, с помощью хроматографии элюентом петролейный эфир/этилацетат (4:1) удалось выделить лишь фракции, содержащие смесь неизвестных продуктов.

С целью получения индивидуальных соединений в описываемую реакцию циклоприсоединения было введено производное хинолина **10b**, содержащее метокси-группу в положении 6. Нагревание 2 ммоль соединения **10b** с 4 эквивалентами ацетилендикарбоксилата **15** в толуоле на протяжении 24 и 48 часов привело лишь к незначительной конверсии исходного вещества. Полной конверсии хинолина **10b** удалось достичь при проведении реакции в хлорбензоле при 140 °С на протяжении 24 часов. Контроль ТСХ свидетельствовал об образовании сложной смеси продуктов, из которой при колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир/этилацетат 4:1) удалось выделить лишь смесевую фракцию (41 % относительно исходного вещества **10b**), предположительно состоящую из двух веществ. Хранение выделенной смеси продуктов при температуре 2 °С привело к кристаллизации одного из веществ. Путем перекристаллизации полученной смеси из системы петролейный эфир/этилацетат 9:1 удалось выделить индивидуальное кристаллическое соединение **17**, которое с помощью ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии было идентифицировано как продукт [3+2]-циклоприсоединения, претерпевший фрагментацию по углерод-углеродной связи до формильного производного пирроло[1,2-*a*]хинолина (схема 18).

Схема 18



Многочисленные попытки оптимизировать обнаруженную реакцию привели лишь к максимальному выходу продукта **17** в 39%, чего удалось достичь при нагревании раствора 2 ммоль **10b**, 6 эквивалентов эфира **15** в дихлорэтане при 85 °С на протяжении 96 часов. Структура соединения **17** также однозначно подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа (**рисунок 2**).

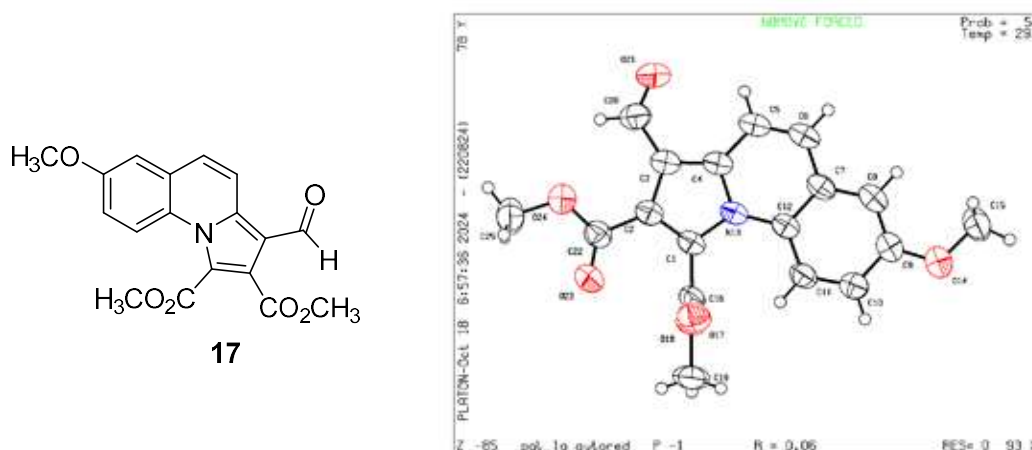


Рисунок 2 - Структура диметил-3-формил-7-метоксипирроло[1,2-*a*]-хинолин-1,2-дикарбоксилата (**17**) по данным РСА.

Заключение (выводы)

1. Разработан новый препаративный метод получения производных бензилфосфониевых и (гетероарил)метилфосфониевых солей из соответствующих исходных карбинолов, применимый к таким лабильным субстратам, как фурфуроловые и салициловые спирты.
2. Продемонстрирована возможность одnoreакторного превращения (гетероарил)метилфосфониевых спиртов в стильбены посредством проведения реакции Виттига без выделения промежуточной фосфониевой соли.
3. Разработан региодивергентный способ получения производных 2-фурилиндола, 2,3-дифурилиндола, 3-фурил-(*E*)-2-ацилвинилхинолина из 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов; продемонстрирован первый пример синтеза пиридинового ядра посредством нитреноидной рециклизации фурана. Установлены закономерности протекания реакции Сандберга на примере субстратов, содержащих конкурирующие центры – кратную связь и ядро фурана.

4. На примере (*E*)-4-(6-метоксихинолин-2-ил)-бут-3-ен-2-она и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты обнаружена реакция [3+2]-циклоприсоединения, сопровождающаяся фрагментацией С-С-связи.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях

1. Chalikidi, P. N. One-Step Synthesis of Triphenylphosphonium Salts from (Het)arylmethyl Alcohols / P. N. Chalikidi, T. T. Magkoev, A. V. Gutnov, O. P. Demidov, M. G. Uchuskin, I. V. Trushkov, V. T. Abaev // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – № 14. – P. 9838–9846.
2. Magkoev, T. T. Unveiling Orthogonal Reactivity of Substituted 2-(2-Azidostyryl)furans: Thermolysis and Photolysis versus Catalysis / T. T. Magkoev, O. P. Demidov, V. T. Abaev, M. G. Uchuskin, P. N. Chalikidi // *J. Org. Chem.* – 2024. – V. 89. – № 8. – P. 5778–5782.
3. Magkoev, T. T. Recent advances in the synthesis of pyrrolo[1,2-*a*]quinolines / T. T. Magkoev, V. T. Abaev, A. A. Arutyunyants, P. N. Chalikidi // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2023. – V. 59. – P. 723–729.
4. Magkoev, T. T. First Example of Synthesis of Quinoline Derivative from Furan Core / T. T. Magkoev, P. N. Chalikidi, V. T. Abaev // «NCOCS-2022». Материалы конференции с международным участием. – Ставрополь, Россия. – 2022. – С. 108.
5. Магкоев Т. Т. Замещенные 2-(2-азидостирил)фураны в условиях реакции Сандберга / Т. Т. Магкоев, П. Н. Чаликиди, В. Т. Абаев // «NCOCS-2024». Материалы конференции с международным участием. – Ставрополь, Россия. – 2024. – С. 97.
6. Магкоев Т. Т. Замещенные 2-(2-азидостирил)фураны в условиях реакции Сандберга / Т. Т. Магкоев, П. Н. Чаликиди, В. Т. Абаев // «KOST-2025». Материалы конференции. – Владикавказ, Россия. – 2025. – С. 111.