**Мамедов, Вахид Абдулла оглы.**

## Реакции в системе α , α- дихлоркарбонильное соединение - альдегид (кетон, азометин) - основание и синтетический потенциал образующихся продуктов : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Казань, 1999. - 339 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Мамедов, Вахид Абдулла оглы

ОГЛАВЛЕНИЕ.,.

ВВЕДЕНИЕ.

Глава 1. Синтетические возможности реакций, протекающих в системе альдегид (кетон, азометин) - а,а-дихлоркарбонильное соединение - основание. Реакция Дарзана и смежные реакции.

1.1. Реакции, протекающие в системе а,а-дихлоркарбонильное соединение - альдегид, кетон (азометин) - основание (литературный обзор).

1.1.1. Конденсации анионов, стабилизированных эфирными группами.

1.1.1.1. Ароматические альдегиды и кетоны.

1.1.1.2. Имины.

1.1.2. Конденсация анионов, стабилизированных нитрильной группой.

1.1.3. Конденсация анионов, стабилизированных диэтилфосфоновой группой.

1.1.4. Конденсация анионов, стабилизированных трет- бутилдиметилсилиль-ной группой.

1.1.5. Конденсация а,а-дифторо-т/?еда-бутилтиоацетата с карбонильными соединениями

1.1.6. 2,2-Дихлор- 1,3-дикарбонильные соединения в реакции Дарзана.

1.2. Производные дихлоруксусной кислоты в реакции Дарзана (обсуждение результатов).

1.2.1. Конденсация метилового эфира дихлоруксусной кислоты с замещенными бензальдегидами в условиях реакции Дарзана.

1.2.2. Поведение амидов дихлоруксусной кислоты в реакции Дарзана.

1.2.3. Реакция Кневенагеля как первая стадия конденсации Дарзана гетари-лальдегидов (тиофенальдегид, фурфурол) с производными дихлоруксусной кислоты.

1.2.4. Конкуренция реакций Дарзана, Кневенагеля и Перкина во внутримолекулярных конденсациях орто-моно- и дихлорацетоксипроизводных ароматических альдегидов. 2,2-Дихлор-3-(2-гидроксифенил)-3-(2-фор-милфенокси)пропионовая кислота.

1.2.5. Конкуренция конденсаций Кляйзена и Дарзана в реакциях метилового эфира дихлоруксусной кислоты с ацетофенонами.

1.2.6. Конденсация бензальанилина в реакции с Ы,]\['-диметиламидом дихлоруксусной кислоты в условиях реакции Дарзана. Синтез хлоразиридинов.

1.3. Дихлорметилкетоны в реакции Дарзана.

1.3.1. Дихдорметил трет-бутилкетон.

1.3.2. Конденсация фенацилдихлоридов с ароматическими альдегидами в условиях конденсации Дарзана - новый одностадийный синтез диоксинов.

1.4. Возможно ли использование в реакции Дарзана иных способов генерирования карбанионов, кроме депротонирования соответствующих СН-кислот ?. а,а-Дихлорацетон в реакции Дарзана.

1.4.2. 2,2-Дихлор-1,3-дикарбонильное соединение в реакции Дарзана. Внедрение карбонильной группы по стс-с связи в реакциях 3,3-дихлор-пентандиона с ароматическими альдегидами. Новое направление в условиях реакции Дарзана.

1.4.3. 4,8-Диорганил-1,5-дйхлор-2,6-диоксотрицикло[5.1.0.0 ]октаны как продукты реакции Дарзана. ЯМР диагностика.

1.4.4. Диметиловый эфир дихлормалоновой кислоты - новый синтетический эквивалент метилового эфира дихлоруксусной кислоты в конденсации Дарзана.

1.5. Асимметрический вариант реакции Дарзана.

1.5.1. Первые примеры синтеза оптически активных хлорэпоксидов.

1.5.1.1. (-)- и (+)-Ментолы в качестве ВОАВ.

1.5.1.1.a Конденсированные ароматические альдегиды в реакции Дарзана.

1.5.1.2. Холестерол в качестве ВОАВ.

1.5.1.3. (-)-Изопинокампфеол в качестве ВОАВ.

1.5.1.4. (-)-8-Фенилментол в качестве высокоэффективного ВОАВ в реакции Дарзана.

1.5.2. Первые примеры синтеза оптически активных хлоразиридинов.

1.5.2.1. Асимметрический синтез энантиомерных (-)- и (+)-ментиловых эфиров Ы-фенил-2-хлор-3-фенилазиридин-2-карбоновых кислот.

Глава 2. Продукты конденсации Дарзана как многоцентровые электрофильные реагенты.

2.1. Производные З-арил-З-хлор-2-оксопропионовой кислоты в реакциях с мононуклеофилами.

2.1.1. 1,4-Диоксины из метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты. Конкуренция реакций Дарзана, Фаворского и Габриэля.

2.1.2. Реакция производных З-арил-З-хлор-2-оксопропионовой кислоты с азидом натрия как новый метод синтеза полифункциональных оксазолов.

2.2. Конденсация производных З-арил-З-хлор-2-оксопропионовой кислоты с гидразинами как представителями моно- и 1,2-бинуклеофилов.

2.2.1. Редокс-циклизации производных З-арил-З-хлор-2-оксопропионо-вой кислоты в реакциях с гидразинами как представителями моно- и

1.2-бинуклеофило в.

2.2.2. Гетероциклизация эфиров фенилхлорпировиноградной кислоты с 2-аминопиридинами и 2-аминопиримидином как представителями

1.3-бинуклеофило в.

2.3. Региоселективный синтез гетероциклов на основе продуктов реакции

Дарзана и бинуклеофилов.

2.3.1. Взаимодействие продуктов реакции Дарзана с тиоамидами, тиомочеви-ной и ее производными.

2.3.2. Синтез функционально замещенных тиазолов.

2.3.3. Строение промежуточных продуктов реакции Ганча производных фе-нилхлорпировиноградной кислоты (За) с КМ'-дифенилтиомочевиной.

2.3.4. Взаимодействие метилового эфира З-фенил-З-хлор-2-оксопропионовой кислоты с тиосемикарбазонами.

2.3.5. Шестичленный циклический полугидразиналь как новое промежуточное соединение в реакции метилового эфира фенилхлорпировиноградной кислоты (За) с тиосемикарбазидом.

2.3.6. Шестичленный циклический полугидразиналь в качестве нового ключевого продукта в синтезе тиадиазинов, тиазолов и пиразолов.

2.3.7. Взаимодействие тиосемикарбазида с изомерными эфирами 3-арил-3-хлорпировиноградной и З-арил-2-хлорглицидной кислот.

2.3.8. Конкуренция реакций Ганча и Бозе при взаимодействии 1-тио-карбамоилтиосемикарбазида с метиловым эфиром фенилхлорпировиноградной кислоты.

2.3.9. Синтез функционально замещенных хиноксалинов на основе конденсации а-хлоркетонов, получаемых из реакции Дарзана с орто-фенилен-диамином (орто-ФДА) как представителем 1,4-бинуклеофилов.

2.3.10. Изомерные метиловые эфиры 3-арил-2-хлор-2,3-эпокси и 3-арил-З-хлор-2-оксопропиновой кислот в конденсации с орто-ФДА.

2.3.11. Конденсация 2-хлоркетонов с тиогликолем, дитиогликолем, этанола-мином.

Глава 3. Каков синтетический потенциал продуктов конденсации ахлоркетонов с бинуклеофильными реагентами ?.

3.1. Функционально замещенные тиазолы в синтезе би- и трициклических гетероциклов.

3.2. Синтез гетероциклов на базе 2-гидразинотиазолов.

3.3. 1-Имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-а]хиноксалины. Ретро-синтетический подход.

Глава 4. Каков синтетический потенциал продуктов реакции Дарзана в синтезе природных лекарственных препаратов ?.

4.1. Хемоэнзиматический синтез С-13 боковой цепи Таксола.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

1.1. Аппаратура, физико-химические характеристики и общие методики получения исходных соединений.

1.2. Экспериментальная часть к главе 1.

1.3. Экспериментальная часть к главе 2.

1.4. Экспериментальная часть к главе 3.

1.5. Экспериментальная часть к главе 4.