**Дарьин, Дмитрий Викторович.**

## Новая стратегия синтеза конденсированных азагетероциклов, основанная на взаимодействии геминальных ендиаминов с ароматическими диэлектрофилами : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03 / Дарьин, Дмитрий Викторович; [Место защиты: С.-Петер. гос. ун-т]. - Санкт-Петербург, 2017. - 345 с. : ил.; 14,5х20,5 см. + Прил. (327 с., текст на англ. яз.).

## Оглавление диссертациидоктор наук Дарьин Дмитрий Викторович

Введение

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Геминальные ендиамны (аминали кетенов) в синтезе азотистых гетероциклов

1.1.1. Реакции ендиаминов с 1,3 -диэлектрофилами

1.1.1.1. Реакции с 1,3-дикарбонильными соединениями

и их синтетическими эквивалентами

1.1.1.2. Реакции с а,Р-непредельными карбонильными соединениями

и нитрилами

1.1.1.3. Реакции с кумаринами и хромонами

1.1.1.4. Реакции с другими 1,3 -диэлектрофилами

1.1.2. Реакции ендиаминов с 1,2-диэлектрофилами

1.1.2.1. Реакции с а-галогенкарбонильными соединениями

1.1.2.2. Реакции с нингидрином и изатинами

1.1.2.3. Реакции с хинонами

1.1.2.4. Реакции с другими 1,2-диэлектрофилами

1.1.3. Реакции ендиаминов с другими электрофильными реагентами, приводящие к образованию азотистых гетероциклов

1.2. Методы получения иери-конденсированных азотистых гетероциклов

1.2.1. иери-Конденсированные системы типа 6,6,5 на основе нафталина

1.2.2. иери-Конденсированные системы типа 6,6,6 на основе нафталина

1.2.3. иери-Конденсированные азагетероциклы, имеющие не более одного углеводородного цикла

1.2.4. Применение иери-конденсированных гетероциклических соединений

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Выбор объектов исследования

2.2. Синтез исходных соединений

2.2.1. Синтез ендиаминов

2.2.2. Синтез енаминов

2.2.3. Синтез альдегидов

2.2.4. Синтез кетонов

2.2.5. Синтез сложных эфиров

2.2.6. Синтез ^-оксидов

2.2.7. Синтез нитрилов

2.2.8. Синтез нитросоединений

2.2.9. Синтез орто-дигалоаренов

2.3. Реакции с ароматическими 1,3-диэлектрофилами

с образованием орто-конденсированных азинов

2.3.1. Реакции ендиаминов с альдегидами

2.3.1.1. Реакции с 5-нитро-2-фторбензальдегидом (3)

2.3.1.2. Реакции ендиаминов с альдегидом 4a

2.3.1.3. Реакции ендиамина 1е с альдегидами 4Ь^ и 5а-с

2.3.1.4. Попытка прояснения механизма циклоконденсации

ендиаминов с альдегидом 4а

2.3.2. Реакции ендиаминов 1 с кетонами

2.3.3. Реакции ендиаминов 1 со сложными эфирами

2.3.3.1. Реакции с метиловым эфиром 5-нитро-2-фторбензойной кислоты (8)

2.3.3.2. Реакции со сложными эфирами 9аф и

2.3.4. Реакции ендиаминов 1 с ^-оксидами

2.3.5. Реакции ендиаминов 1 с нитрилами

2.3.6. Реакции ендиаминов 1 с нитросоединениями

2.3.7. Реакции некоторых ароматических 1,3-диэлектрофилов

с енаминами пуш-пульного типа

2.3.7.1. Реакции альдегида 4а с енаминами 2. Синтез пиридо[2,3-^]пиримидинов

2.3.7.2. Реакции енамина 2а с другими хлорпиримидинами. Обсуждение возможного механизма циклоконденсации альдегида 4а с енаминами

2.4. Реакции ендиаминов 1, приводящие к получению пери-конденсированныхазагетероциклов

2.4.1. Реакции ендиаминов 1 с 4-хлорпиридо[4,3-^]- и

4-хлорпиридо[2,3 -^]пиримидинами

2.4.1.1. Обсуждение предпосылок и объектов исследования

2.4.1.2. Взаимодействие ендиаминов 1 с 4-хлорпиридо[4,3-^]пиримидинами

2.4.1.3. Взаимодействие ендиаминов 1 с 4-хлорпиридо[2,3-^]пиримидинами

2.4.2. Реакции ендиаминов 1 с 6-арил-4-хлорпиримидин-5-карбонитрилами

2.4.2.1. Выбор объектов исследования и синтез исходных соединений

2.4.2.2. Взаимодействие нитрилов 93a-c с ендиаминами

Двойная тандемная циклизация соединений 94, приводящая к синтезу

новых тетра-, пента- и гексациклических пери-конденсированных структур

2.5. Реакции ендиаминов 1 с орто-дигалогенаренами, приводящие к получению конденсированных а-аминопирролов

2.5.1. Выбор объектов исследования, обоснование цели

2.5.2. Реакции ендиаминов 1 с бензолами 19. Получение производных 2-аминоиндола

2.5.3. Реакции ендиаминов 1 с пиримидинами 20a-c. Получение производных 6-аминопирроло[3,2-^]пиримидина

2.6.Заключение

2.7 Выводы

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез С,#-динуклеофилов

3.1.1. Синтез ендиаминов

3.1.2. Синтез енаминов

3.2. Синтез ароматических диэлектрофилов

3.2.1. Синтез альдегидов 3, 4a-c, 5a-c

3.2.2. Синтез кетонов 6, 7a-c

3.2.3. Синтез сложных эфиров 8, 9a-c,

3.2.4. Синтез ^-оксидов 11, 12a,b,

3.2.5. Синтез нитрилов 14, 15a-d,

3.2.6. Синтез орто-галогеннитросоединений 17b,c и

3.2.7. Синтез орто-дигалогенаренов 19a,c и 20а-с

3.3. Реакции ендиаминов 1 с альдегидами

3.3.1. Реакции c 5-нитро-2-фторбензальдегидом (3)

3.3.2. Реакции c 2-метилсульфанил-4,6-дихлорпиримидин-5-карбальдегидом (4а)

3.3.3. Реакции этил-3,3-диаминоакрилата (1e) с альдегидами 4b,c и 5а-с

3.4. Реакции ендиаминов 1 с кетонами

3.5. Реакции ендиаминов 1 со сложными эфирами

3.5.1. Реакции с метиловым эфиром 5-нитро-2-фторбензойной кислоты (8)

3.5.2. Реакции c этиловым эфиром 2-метил-4-хлорпиримидин-5-карбоновой

кислоты (9а)

3.5.3. Реакции ендиамина 1g со сложными эфирами 9а^

3.5.4. Реакции со сложным эфиром

3.6. Реакции с ^-оксидами

3.7. Реакции ендиаминов 1 с нитрилами

3.8. Реакции ендиаминов 1 с нитросоединениями

3.9. Реакции енаминов 2 с ароматическими 1,3-диэлектрофилами

3.9.1. Реакции енаминов 2 с альдегидом 4а

3.9.2. Получение 4-хлорпиридо[2,3-й(]пиримидинов 72b и 72k

3.9.3. Получение соединений 74, 75 и

3.9.4. Реакция енамина 2а с нитрилом 15d

3.10. Получение 4-хлорпиридо[2,3-^]пиримидина (79)

3.11. Реакции ендиаминов 1 с 4-хлорпиридо[4,3-^]пиримидинами 27b,c,e,f и

3.11.1. Получение соединений 80a,

3.11.2. Получение соединений 84 и

3.12. Реакции ендиаминов 1 с 4-хлорпиридо[2,3-^]пиримидинами 72a,b,k и

3.12.1. Получение соединений

3.12.2. Получение соединений

3.13. Реакции ендиаминов 1 с 4-арил-6-хлорпиримидин-5-карбонирилами 93а-с

3.13.1. Получение 4-арил-6-хлорпиримидин-5-карбонитрилов 93а-с

3.13.2. Получение соединений

3.13.3. Двойная тандемная циклизация соединений

3.14. Реакции ендиаминов 1 с п-дефицитными орто-дигалоаренами

3.14.1. Получение соединений

3.14.2. Получение аминоиндолов 100/100'

3.14.3. Получение соединений

3.14.4. Получение 6-аминопирроло[3,2-^]пиримидинов

Список литературы

Приложение