

В дальнейшем планируется оптимизировать синтез солей диазония и разработать метод получения 3-пиррол-2-фенилиндола и его производных с различными заместителями и защитными группами, поскольку проведение

данной реакции с 2,3-диазониевыми солями индолов представляет особый интерес в синтезе производных ценных индол-пирролов (2,2'-индол-пиррол, 3,2'-индол-пиррол, 2,3'-индол-пиррол, 3,3'-индол-пиррол) [7].

Список литературы

1. Zollinger, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*; VCH, Weinheim, 1994.
2. Danoun G. et al. Sandmeyer trifluoromethylation of arenediazonium tetrafluoroborates // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013.– T.52.– №31.– С.7972–7975.
3. Barraja P. et al. 2-Diazo-2H-indoles // *Helvetica Chimica Acta*, 2001.– T.84.– №8.– С.2212–2219.
4. Parrino B. et al. 'Interrupted' diazotization of 3-aminoindoles and 3-aminopyrroles // *Tetrahedron*, 2014.– T.70.– №40.– С.7318–7321.
5. Filimonov V.D. et al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // *Organic Letters*, 2008.– T.10.– №18.– С.3961–3964
6. Biswas N.N. et al. Indole-based novel small molecules for the modulation of bacterial signalling pathways // *Organic & biomolecular chemistry*, 2015.– T.13.– №3.– С.925–937.
7. Fürstner A. Chemistry and biology of roseophilin and the prodigiosin alkaloids: a survey of the last 2500 years // *Angewandte Chemie International Edition*, 2003.– T.42.– №31.– С.3582–3603.

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ В С–С СОЧЕТАНИИ

Р.С. Довбня, А.А. Чудинов

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rada.dovbya.94@gmail.com

Соли диазония гетероциклического строения являются важными строительными блоками в тонком органическом синтезе. По сравнению с ароматическими солями диазония имеют большую синтетическую востребованность. Благодаря высокой реакционной способности, они используются в различных типах органических реакций: иодирования, азидирования, С–С сочетания катализируемых Pd [1, 2] и др. Находят применение в фармацевтической промышленности и медицине [3].

Поэтому целью нашей работы является разработка метода получения гетероциклических солей диазония и исследования возможности вовлечения их в реакции Матсуды-Хека.

Соли диазония аминопиридинов (в частности 2- и 4-) крайне неустойчивы и быстро распадаются [4, 5]. Известно, что предварительное N-оксидирование значительно повышает устойчивость солей диазония за счет снижения электроноакцепторного влияния азота цикла. На сегодняшний момент существует единственный

пример получения соли диазония из 2-аминопиридина 1-оксида [6].

Мы впервые разработали методику, позволяющую получить стабильные соли диазония из предварительно N-оксидированных аминопиридинов (1a-d). Мы нашли что, диазотирование с использованием системы n-BuNO₂/TfOH в уксусной кислоте при 5 °С с образованием приводит к образованию стабильных солей диазония (2a-d) (Схема 1).

Далее мы предприняли попытку взаимодействия полученных солей в реакции С–С сочетания по типу Матсуды-Хека. По методике, описанной в работе [7] на примере субстрата (2d)

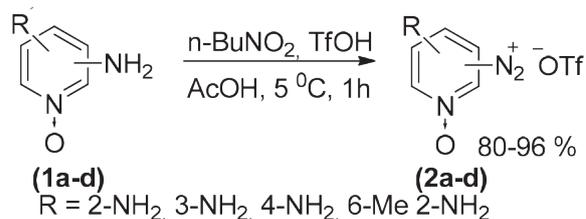


Схема 1.

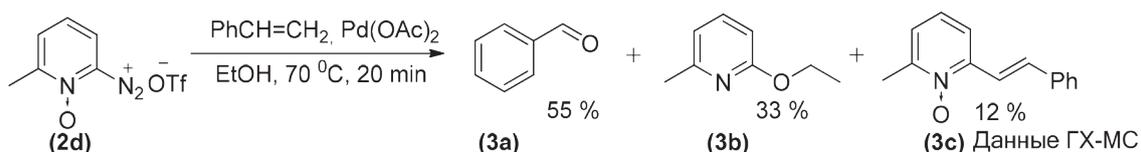


Схема 2.

мы показали, что при взаимодействии палладия ацетата, стирола в этаноле при 50 °С в течение 20 минут образовались следующие продукты реакции: бензальдегид (3а) (55%) – продукт окисления стирола, 6-метил-2-этоксипиридин

(3b) (33%) – продукт взаимодействия соли диазония и этанола и продукт С–С сочетания – 2-метил-6-стирилпиридин 1-оксид (3с) (12%) (Схема 2).

Список литературы

- Zanato C., Grazia C.M., Lazzari P., Pertwee R., Testa A., Zanda, M. // *Tricyclic Fused Pyrazoles with a 'Click' 1,2,3-Triazole Substituent in Position 3 Are Nanomolar CB₁ Receptor Ligands. Synthesis*, 2015.– Vol.47.– №6.– P.817–826.
- Kutonova K.V., Trusova M.E., Stankevich A.V., Postnikov P.S., Filimonov V.D. // *Matsuda–Heck reaction with arenediazonium tosylates in water. Beilstein J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.11.– P.358–362.
- Biswas S., Acharyya S., Sarkar D., Gharami S., Mondal T.K. / *Novel pyridyl based azo-derivative for the selective and colorimetric detection of nickel (II) / Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016.– Vol.159.– P.157–162.
- Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // *A new one-pot solvent-free synthesis of pyridinyl tosylates via diazotization of aminopyridines. Tetrahedron Lett.*, 2011.– №52.– P.85–87.
- Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Zh., Estayeva M.T., Filimonov V.D. // *A new synthesis of pyridinyl trifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid. Tetrahedron Lett.*, 2014.– №55.– P.3771–3773.
- Abramovitch R.A. // *Pyridine and its derivatives*, 1978.– №2.– P.221–227.
- Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. // *Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. Org. Lett.*, 2008.– №18.– P.3961–3964.

РАЗРАБОТКА ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ САЛИРЕПОЗИДА

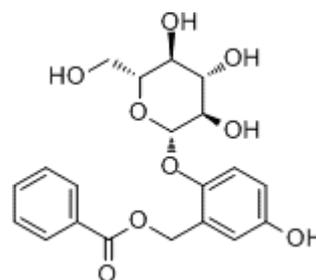
И.А. Дорошенко, М.О. Нагорная, Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ivan220597@mail.ru

Салирепозид – это природный гликозид, который содержится в коре и листьях тополя и осины, а также в некоторых кустарниковых растениях, например *Лодхра* [1]. Еще с древних времен, в Северной и Восточной Индии известно использование экстрактов коры и корней осины, которые использовали в качестве противоядия от укусов змей. Так же он входил в соста в мазей от кровотечения и различных опухолей [2].

Поэтому данные соединения вызывают широкий интерес многих исследователей. Недавние исследования на цитотоксичность и кинетические исследования фенольных гликозидов, салирепозид, выделенного из *Symplocos*

racemosa, показал очень хорошую ингибиторную способность на ферменты фосфодиэстеразы I из змеиного яда и фосфодиэстеразы-1 нуклеотид-пирофосфатазы человека [2].



Салирепозид