

4. A.A. Bakibaev. // *Russ. J. Org. Chem.*, 1996.– Vol.32.– №10.– P.1433–1437.
 5. Muccioli G.G., Wouters J., Poupaert J.H., Nor-

berg B., Poppitz W., Scriba G.K.E., Lambert D.M. // *Organic letters*, 2003.– Vol.5.– №20.– P.3599–3602.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРИДИЛКАМФОРСУЛЬФОНАТОВ

А.Н. Санжиев

Научные руководители – д.х.н., руководитель НОЦ имени Н.М. Кижнера Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans14@tpu.ru

Сульфонатные группы – п-толуолсульфонатная (тозилатная), трифторметансульфонатная (трифлатная), обладая низкой нуклеофильностью, относительно легко могут быть заменены на другие функциональные группы [1, 2]. Ранее нами разработаны эффективные методы синтеза пиридил- и хинолилтрифлатов и тозилатов через диазотирование в присутствии TfOH/p-TsOH [3–5].

Целью данной работы было синтезировать неизвестные до настоящего времени пиридилкамфоросульфонаты и исследовать их физико-химические свойства.

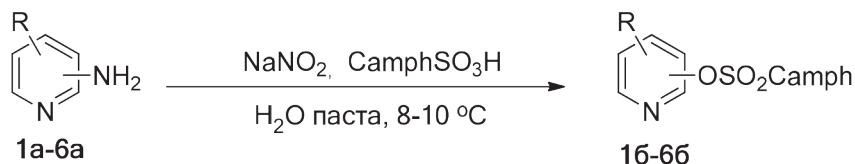
Мы впервые показали, что аминопиридины (**1а–6а**) под действием системы NaNO₂/камфоросульфонокислота в водной пасте успешно пре-

вращаются в соответствующие пиридилкамфоросульфонаты (**1б–6б**) (схема 1).

Структура полученных соединений (**1б–6б**) подтверждена современными физико-химическими методами.

Впервые обнаружено, что пиридилкамфоросульфонаты (**1б–4б**) при простом нагревании в этаноле способны превращаться в соответствующие этоксипиридины (**1в–4в**) – важные строительные блоки тонкого органического синтеза [6, 7] (схема 2).

На примере 5-хлор-2-пиридилкамфоросульфоната впервые показано, что камфоросульфонатная группа является лучшей уходящей группой, чем трифлатная группа (схема 3), что позволяет предполагать значительный синтети-



1а - 3-PyOSO₂Camph (84%)

2а - 4-PyOSO₂Camph (62%)

3а - 2-PyOSO₂Camph (66%)

4а - 5-Cl-2-PyOSO₂Camph (50%)

5а - 5-NO₂-PyOSO₂Camph (48%)

6а - 6-Me-PyOSO₂Camph (63%)

1б - 3-PyOSO₂Camph (84%)

2б - 4-PyOSO₂Camph (62%)

3б - 2-PyOSO₂Camph (66%)

4б - 5-Cl-2-PyOSO₂Camph (50%)

5б - 5-NO₂-PyOSO₂Camph (48%)

6б - 6-Me-PyOSO₂Camph (63%)

Схема 1.

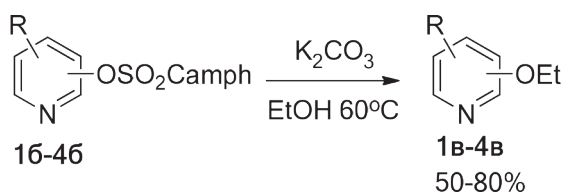


Схема 2.

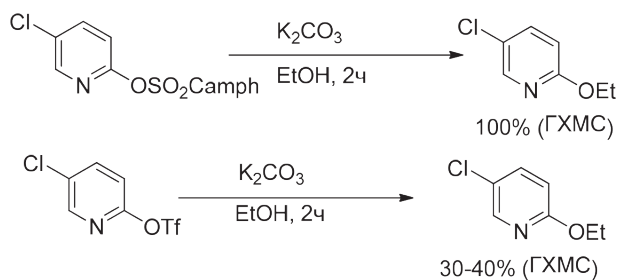


Схема 3.

ческий потенциал пиридилкамфосульфонов (16–66) для функционализации соединений пиридинового строения.

Таким образом, мы предлагаем эффективный, экологически безопасный метод синтеза ранее неизвестных пиридилкамфосульфона-

тов. Обнаруженная высокая реакционная способность пиридилкамфосульфонов в реакции S_N делает их ценными полупродуктами для получения высоко функционализированных соединений пиридинового скелета.

Список литературы

1. Hammoud H., Schmitt M., Bihel F., Antheaume C., Bourguignon J.-J. // *J. Org. Chem.*, 2012.– 77.– 1.– P.417–423.
2. Pschierer J., Plenio H. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2010.– 29.– P.2934–2937.
3. Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Letters*, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.
4. Krasnokutskaya E.A., Kasanova A.Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Lett.*, 2014.– 55.– P.3771–3773.
5. Kasanova A.Zh., Krasnokutskaya E.A., Beisembei P.S., Filimonov V.D. // *Synthesis*, 2016.– 48.– 2.– P.256–262.
6. Han W., Jin F., Zhao Q., Du H., Yao L. // *Synlett*, 2016.– 27.– 12.– P.1854–1859.
7. Hosseini A., Khalilzadeh M.A., Hosseinzadeh M., Tajbakhsh M. // 2012.– 143.– 4.– P.619–623.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВОГО РЯДА

Э. Саутпаева¹, Г. Далжанова², А.Е. Малмакова²
 Научный руководитель – д.х.н., академик НАН РК, профессор К.Д. Пралиев²

¹Казахстанско-Британский технический университет
 050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе-би 59

²АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
 050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, malmakova@mail.ru

Одним из главенствующих направлений тонкого органического синтеза является поиск и создание новых синтетических заменителей лекарственных средств растительного происхождения для нужд медицины нашей страны. Ряд 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанных производных может рассматриваться как перспективный класс соединений для конструирования новых биологически активных веществ благодаря достаточно большому количеству центров, в которые могут вводиться заместители, и жесткому каркасу, обеспечивающему их пространственное расположение, необходимое для оптимального взаимодействия с рецепторами за счет водородных связей, электростатических взаимодействий и других факторов. Широкий спектр фармакологического действия 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанных служит весомым аргументом для продолжения синтетического моделирования новых производных этого класса с потенциальной активностью.

С целью изучения физико-химических, спектральных, биологических свойств и уста-

новления зависимости между химическим строением и фармакологической активностью синтезированы новые синтоны потенциально фармакологически активных биспидинов с метоксипропильным и гетероциклическими заместителями.

Основным полупродуктом взят 1-(3-метоксипропил)-4-оксопиперидин (1), синтезированный последовательной цепочкой превращений: присоединение 2 молей метилакрилата по первичной аминогруппе 3-метоксипропиламина, циклизация образовавшегося диэфира по Дикману, одновременный гидролиз и декарбоксилирование 3-карбметоксипиперидона-4 с образованием целевого пиперидона-4.

Одновременной конденсацией аминокетона (1) с параформом и первичным амином, в уксусно-метанольной среде синтезирован новый 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (2). Восстановление биспидона (2) в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразингидрата в триэтиленгликоле в присутствии КОН приводит к соответствующему 3,7-диазабициклононану