

в присутствии соответствующих кислот (схема 2). Также показано образование иодозпро-изводных 2-иодфенилбензимидазола (схема 3). Анализ структуры (рис. 1), показывает, что полученные псевдоциклические соединения имеют относительно тесный контакт между ато-

мом азота и иода. При сравнении с известными псевдоциклическими производными на основе ИВА [3] основные параметры связывания между иодом и анионом оказались близкими, что позволяет ожидать высокую реакционную способность полученных соединений.

### Список литературы

1. Stang, P.J., Zhdankin, V.V. *Chem. Rev.*, 1996.– 96.– 1123–1178.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. *Chem. Rev.*, 2008.– 108.– 5299–5358; Yoshimura A., Zhdankin V.V. *Chem. Rev.*, 2016.– 116.– 3328–3435.
3. Yoshimura A., Nguyen K.C., Klasen S.C., Postnikov P.S. et al. *Asian J. Org. Chem.*, 2016.– 5.– 1128–1133; Yoshimura A. et al. *Chem. Eur. J.*, 2017.– 23.– 691–695.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИНДОЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Д.Е. Воткина, А.Г. Фефелова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

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

Соли диазония являются одними из распространенных строительных блоков в органическом синтезе [1]. Однако в литературе приведено мало примеров получения диазониевых солей производных индола с противоионами  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  [2–4]. Диазониевые соли индола с сульфатными противоионами неизвестны, в то время как ранее было показано, что эти соли относительно устойчивы, хорошо растворимы и безопасны [5].

Целью нашего исследования является получение ранее неизвестных 3-диазониевых солей индола с тозилатным и трифлатным противоионами. Используемый в качестве исходного суб-

страта 3-амино-2-фенилиндол 1 был получен известными методами [6].

Далее проводили реакцию диазотирования полученного амина с использованием тоуолсульфокислоты и трифторметансульфокислоты. Оптимальные условия каждого синтеза указаны на схеме 1.

На первом этапе мы препаративно не выделяли соли 2 и 3, а доказывали их структуру путем получения известных производных индола – 3-иод-2-фенилиндола 4 и 3-азидо-2-фенилиндол 5 по схеме 2.

Структуры соединений 4 и 5 были доказаны с помощью масс-спектрометрии.

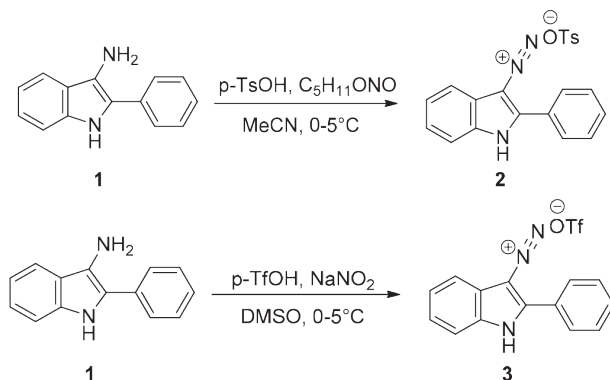


Схема 1. Получение 3-диазоний-2-фенилиндола тозилата и трифлата

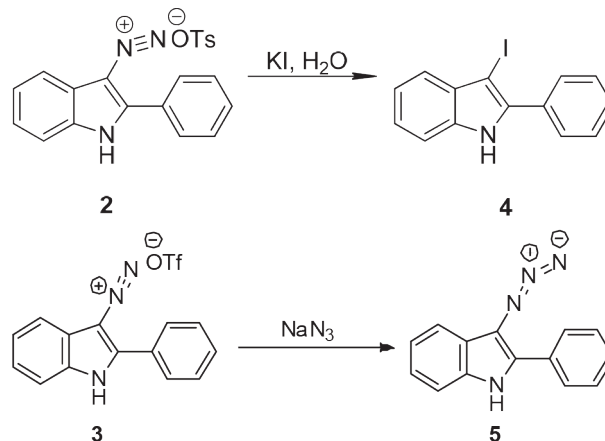


Схема 2. Получение 3-иод-2-фенилиндола и 3-азидо-2-фенилиндола

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. – Т.52. – №31. – С.7972–7975.
3. Barraja P. et al. *2-Diazo-2H-indoles* // *Helvetica Chimica Acta*, 2001. – Т.84. – №8. – С.2212–2219.
4. Parrino B. et al. *'Interrupted' diazotization of 3-aminoindoles and 3-aminopyrroles* // *Tetrahedron*, 2014. – Т.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. – Т.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. – Т.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. – Т.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-BuNO<sub>2</sub>/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)

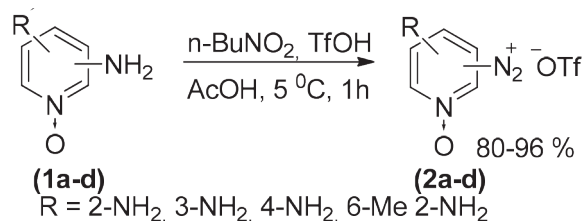


Схема 1.