

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛТИО-4-ПИРОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛКЕТЕН-S,S-АЦЕТАЛЕЙ

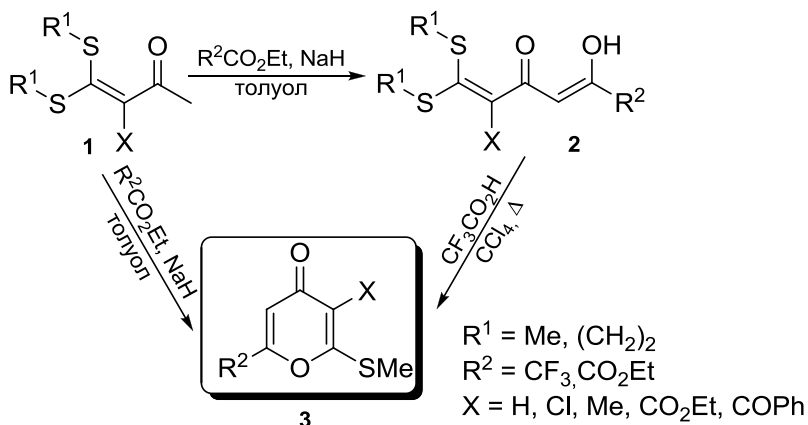
Елькина Н.А., Должонкова Л.А., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные 4-пирона занимают важное место в органической химии. Среди представителей этой группы гетероциклов встречаются как природные соединения, так и синтетические препараты, обладающие выраженной биологической активностью, в том числе ингибиторы ДНК-ПНК и селективные ингибиторы АТМ, что может быть использовано при лечении рака. Кроме того, 4-пироны являются скрытыми трикарбонильными соединениями и с успехом используются в синтезе различных гетероциклов. Таким образом, поиск новых путей синтеза 4-пиранов с определенным набором заместителей представляет большой интерес.

Ранее нами было найдено, что α -ацетилкетендитиоацетали (**1**, X=H) дают продукты конденсации Кляйзена в мягких условиях и с большими выходами с такими активными эфирами как этилтрифторацетат и диэтилоксалат. Полученные 1,3-дикетоны **2** ($R^1=Me$) могут давать 2-метилтио-4-пираны **3** за счет внутримолекулярного замещения метилтио-группы. Среди опробованных условий наилучший результат получался при кипячении в тетрахлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты.

Для изучения возможности синтеза по данному методу 4-пиранов с различными заместителями в положении 3 были использованы соответствующие кетен-S,S-ацетали **1** (X=Cl, Me, CO₂Et, C₆H₅). Оказалось, что наличие донорной метильной группы приводило к образованию соответствующих γ -пиранов сразу на стадии конденсации. В случае X=Cl конденсация проходила нормально с этилтрифторацетатом, а с диэтилоксалатом сопровождалась циклизацией. Соединения с акцепторными группами давали только продукты конденсации **2**.



Таким образом, нами был осуществлен синтез полифункциональных 4-пиранов, которые могут быть подвергнуты широкой модификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00179-а).

ПРЕВРАЩЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПИРАЗИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ермакова О.С.⁽¹⁾, Азев Ю.А.⁽¹⁾, Ежикова М.А.⁽²⁾, Кодесс М.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт органического синтеза УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

При взаимодействии хиноксалинов **1** с С-нуклеофилами в присутствии кислоты получены продукты замещения водорода **2** и димеры **3**. В присутствии основания реакция хиноксалинов **1** с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 дает производное тетрапиразолилэтана **4**, которое легко превращается в дипиразолилметан **5**.

Для хиноксалинов **2** при взаимодействии с N-метилпиперазином в зависимости от природы заместителя в гетероядре происходит замещение атома фтора в 6 или 7 положении ароматического ядра с образованием продуктов **6** или **7**.