

O,S-Дизамещенные ксантогенаты в синтезе гетероциклов

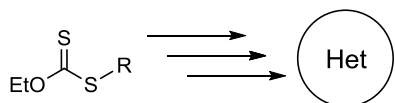
Петракис Н. Чаликиди^{1*}

¹ Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова, ул. Ватутина, 46, Владикавказ 362025, Россия
e-mail: chalikidi@gmail.com

Поступило 13.11.2015
Принято 9.12.2015

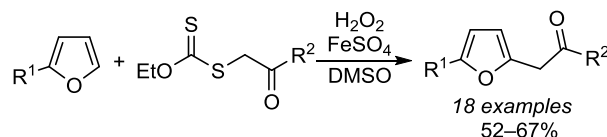
Введение

O,S-Дизамещенные ксантогенаты (дитиокарбонаты) – легкодоступный класс соединений, нашедший применение в органической химии для модификации карбо- и гетероциклических соединений в условиях реакции радикального замещения или присоединения. К достоинствам метода нужно отнести простоту проведения синтеза, не требующего применения инертной атмосферы, его масштабируемость, нейтральные условия, что важно для лабильных субстратов, и легкость выделения продуктов реакции.

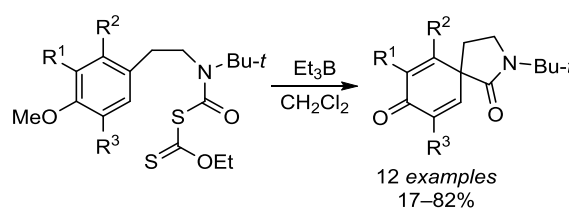
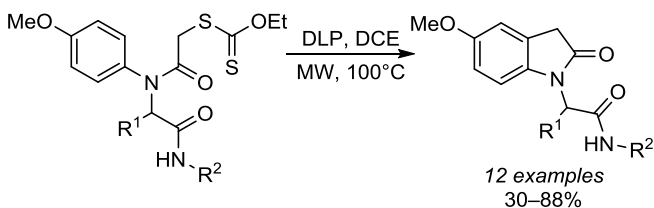


Радикальное алкилирование гетероциклов

Недавно нами был описан метод синтеза арил(фурфурил)-кетон, амидов или эфиров фурилуксусной кислоты, основанный на реакции радикального замещения по атому С-2 фуранового цикла в условиях реакции Фентона.¹ Описано применение аналогичных реакций для модификации кумаринов,² индолов,³ 2-пиридонов.⁴ Реакция радикального замещения при действии ксантогенатов является ключевой стадией синтеза таких алкалоидов как каулерпин,⁵ копсинин, аспидофрактин.⁶



Внутримолекулярное радикальное алкилирование



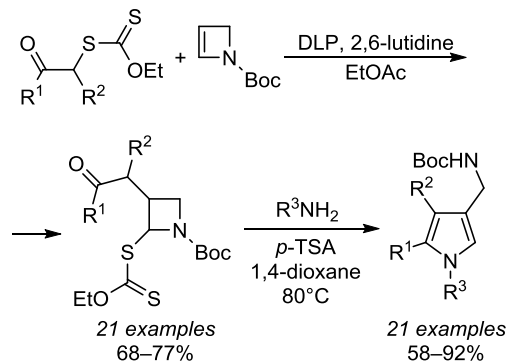
Радикальное алкилирование используется не только для модификации, но и для построения пяти- и шестичленных гетероциклов. При использовании внутримолекулярного варианта данной реакции была получена серия 2-оксоиндолов.⁷ Этот процесс был одной из ключевых стадий в синтезе алкалоида криптоплеврина.⁸

Миранда с сотрудниками описали интересный пример внутримолекулярной реакции радикального алкилирования, в котором карбамоильный радикал атакует по активированному *ortho*-положению бензольного цикла, что приводит к образованию спиро[пирролидон-3,4-циклогексадиенонов].^{9,10}



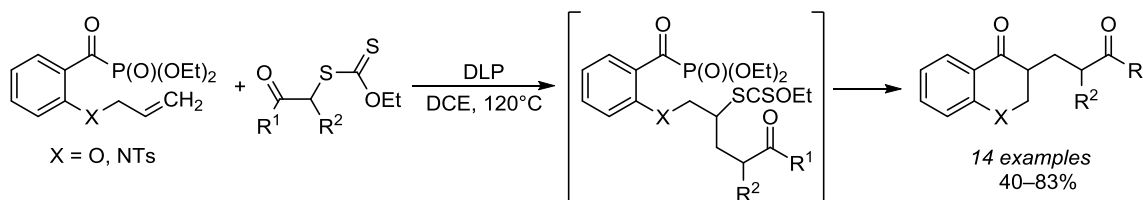
Чаликиди Петракис Николаевич родился во Владикавказе (Северная Осетия) в 1991 г. В 2012 г. окончил химико-технологический факультет Северо-Осетинского государственного университета (СОГУ). В настоящее время обучается в аспирантуре СОГУ под руководством проф., д. х. н. В. Т. Абаева. Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, радикальные реакции.

Радикальное присоединение к олефинам



Помимо реакций радикального алкилирования дитиокарбонаты нашли широкое применение для модификации частично ненасыщенных гетероциклических соединений. Так, Зард с сотрудниками описали присоединение ксантогенатов к производным 1,2-дигидроазетидина. Дальнейшая обработка полученных продуктов первичными аминами в кислой среде приводит к образованию полизамещенных пиролов.¹¹ Кроме этого, реакции радикального присоединения были использованы для функционализации 1*H*-имидазол-2(3*H*)-онов,¹² 1,3,4-оксадиазолов,¹³ 1,2,3,4-тетрагидропиридинов,¹⁴ MIDA-боронатов¹⁵ и синтеза замещенных 1,3-тиазолидин-2-онов¹⁶ и тиофенов.¹⁷

Радикальное присоединение с последующей циклизацией



При наличии в исходном соединении подходящего ненасыщенного фрагмента радикальное присоединение ксантогенатов может сопровождаться последующей циклизацией. Так, тандемной реакцией ω -алкенилалцилфосфонатов с ксантогенатами были получены 3-оксо-

алкильные производные хроман-4-она и дигидрохинолин-4-она, которые далее были использованы для синтеза аннелированных пиридинов.¹⁸ Данный подход позволяет синтезировать также 7-азаиндолины,¹⁹ пиримидо-[1,2-*a*]пиримидин-8-оны,²⁰ тиохроманы,²¹ оксоиндолы.²²

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 2754)

Список литературы

- Chalikidi, P. N.; Nevolina, T. A.; Uchuskin, M. G.; Abaev, V. T.; Butin, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 621. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 621.]
- Miranda, L. D.; Icelo-Ávila, E.; Rentería-Gómez, A.; Pila, M.; Marrero, J. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4098.
- Torres-Ochoa, R. O.; Reyes-Gutiérrez, P. E.; Martínez, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 48.
- Nakatani, A.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 1377.
- Canche Chay, C. I.; Gomez Cansino, R.; Espitia Pinzon, C. I.; Torres-Ochoa, R. O.; Martínez, R. *Mar. Drugs* **2014**, 12, 1757.
- (a) Wu, X.; Huang, J.; Guo, B.; Zhao, L.; Liu, Y.; Chen, J.; Cao, W. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 3377. (b) Reyes-Gutiérrez, P. E.; Torres-Ochoa, R. O.; Martínez, R.; Miranda, L. D. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1388.
- Rentería-Gómez, A.; Islas-Jácome, A.; Jiménez-Halla, J. O. C.; Gámez-Montaño, R. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6567.
- Stoye, A.; Opatz, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2149.
- Millán-Ortiz, A.; López-Valdez, G.; Cortez-Guzmán, F.; Miranda, L. D. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8345.
- Gordillo-Cruz, R. E.; Islas-Jácome, A.; Rentería-Gómez, A.; Mera-Zambrano, E.; Ibarra-Rivera, T.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Miranda-Gutiérrez, L. D.; Gámez-Montaño, R. *Monatsh. Chem.* **2015**, 146, 987.
- Han, S.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1992.
- Han, S.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5386.
- Qin, L.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1577.
- Poittevin, C.; Liautard, V.; Beniazza, R.; Robert, F.; Landais, Y. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2814.
- Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6762.
- Huang, Z.; Xu, J. *Tetrahedron* **2013**, 69, 10272.
- Jullien, H.; Quiclet-Sire, B.; Tetart, T.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 302.
- Goh, K. K. K.; Kim, S.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4818.
- Liu, Z.; Qin, L.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2704.
- Qin, L.; Liu, Z.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2966.
- Salomon, P.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1482.
- Wang, S.; Huang, X.; Li, B.; Ge, Z.; Wang, X.; Li, R. *Tetrahedron* **2015**, 71, 1869.