

На правах рукописи

**ПЛИЕВА АНАСТАСИЯ ТАИРОВНА**

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-АЗИДОБЕНЗИЛФУРАНОВ**

**Специальность 02.00.03 – Органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владикавказ - 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова» (ФГБОУ ВО «СОГУ им. К.Л.Хетагурова»)

**Научный руководитель:** **Абаев Владимир Таймуразович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВО «СОГУ им. К.Л.Хетагурова» (г. Владикавказ)

**Официальные оппоненты:** **Доценко Виктор Викторович**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии и технологий факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар)

**Миняева Людмила Георгиевна**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Российский университет дружбы народов**» (г. Москва)

Защита диссертации состоится “28” декабря 2017 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 по химическим наукам, специальности 02.00.03 – органическая химия, при Южном федеральном университете в здании НИИ физической и органической химии по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, ул. Зорге 21Ж, 2 этаж и на сайте ЮФУ <http://hub.sfedu.ru/diss/>

Отзывы на автореферат диссертации (*укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail*) с заверенной Вашей подписью и с печатью организации, просим направлять в 2-х экземплярах учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.14 при ЮФУ по почте: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, а также в формате pdf на e-mail: [asmork2@ipoc.rsu.ru](mailto:asmork2@ipoc.rsu.ru)

Автореферат разослан:

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.208.14 при ЮФУ

доктор химических наук

Морковник Анатолий Савельевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Традиционный метод построения азотсодержащих гетероциклических соединений основан на взаимодействии нуклеофильной аминогруппы с карбонильной группой или другим подходящим электрофилом. Вместе с тем, всё большее применение находит альтернативный подход с использованием электрофильных секстетных нитренов или нитреноидов. Хотя такие частицы могут быть генерированы восстановлением нитросоединений, окислением аминов,  $\alpha$ -элиминированием гидроксиламинов, наиболее привлекательным их источником остаются органические азиды. Безусловно, причиной популярности органических азидов стал взрывной рост клик-химии. Однако, даже без её учёта, присущий азидной группе уникальный набор свойств делает её незаменимой в гетероциклическом синтезе. Так, лёгкая доступность органических азидов, относительная стабильность в умеренно кислой и основной средах позволяет проводить с ними обычные синтетические манипуляции. В то же время азидная функция может быть легко активирована термически, каталитически или фотохимически на любой стадии синтетической последовательности, с потерей идеальной уходящей группы - молекулярного азота. Внутримолекулярные реакции высокореакционных нитренов являются мощным методом синтеза гетероциклов, прежде всего пирролов и их бензоаналогов. В частности, эти именуемые в современной классификации реакции C-N аминирования известны как реакция синтеза индолов Хеметсбергера-Ниттеля и реакция Сандберга. С развитием катализа соединениями золота в реакцию образования индолов были вовлечены и о-азидоарилацетилены. Внутримолекулярное взаимодействие фуранового цикла с азидной функцией в 2(2-азидоарил)фуранах также проходит по схеме C-N аминирования с образованием производных фуро[3,2-b]индола.

С точки зрения развиваемой нами методологии синтеза бензаннелированных гетероциклов раскрытием фуранового цикла (реакция Бутина), представляли интерес процессы, в которых реализуется атака нитрена по альфа положению фуранового цикла с его последующим раскрытием. Однако 2-азидобензилфураны, в которых возможна такая схема, были неизвестны как класс.

Следует отметить, что разработка такого метода делает доступными халконы индольного ряда, которые можно функционализировать предсказуемым образом, что представляет интерес для поиска биологически-активных веществ.

**Цель и задачи исследования.** Разработать методы синтеза 2-азидобензилфуранов. Исследовать их каталитический и термический распад с образованием промежуточных нитренов или нитреноидов. Исследовать применимость реакции раскрытия фуранового цикла под действием нитрена в качестве метода синтеза индолов.

**Научная новизна.** Нами впервые показано, что внутримолекулярная атака нитрена на фурановый цикл при пиролизе 2-азидобензилфуранов сопровождается раскрытием фуранового цикла и образованием индолов с ацилвинильным заместителем во 2-ом положении. Впервые описана конденсация 2-азидобензальдегидов и 2-азидобензгидролов с производными фурана в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Предложен метод неводного азидирования ариламинов, позволяющий получать арилазиды, неустойчивые в среде минеральных водных кислот.

**Практическая значимость работы.** Описываемый метод синтеза халконов индольного ряда делает легкодоступными вещества, которые могут представлять интерес в качестве полупродуктов синтеза лекарственных и природных веществ.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- методы синтеза *o*-азидобензилфуранов, основанные на алкилировании производных фурана 2-азидобензальдегидами и 2-азидобензгидролами в условиях реакции Фриделя-Крафтса;
- результаты пиролиза 2-азидобензилфуранов с образованием полизамещенных индолов;
- результаты оптимизация *E/Z* селективности получения полизамещенных индолов;
- электрохимические свойства арилазидов.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы опубликованы в двух статьях и двух патентах Российской Федерации и докладывались на ряде конференций: международном кластере конференций по органической химии DOCC-2016 (Домбай, 27 мая-3 июня, 2016), международном конгрессе по химии гетероциклических соединений "КОСТ-2015" (Москва, 18-23 октября, 2015), VI международной конференции молодых учёных "Organic chemistry today" InterCYS-2014 (Санкт-Петербург, 23-25 сентября, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «Химия и химическое образование. XXI век» (28-30 апреля, 2014), XVth International Conference "Heterocycles in Bio-organic Chemistry" (Riga, May 27-30, 2013), XI Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), (Ростов-на-Дону, 9-14 сентября, 2013), III<sup>rd</sup> international scientific symposium «new directions in chemistry of heterocyclic compounds» (Пятигорск, 17-21 сентября, 2013), Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 23-27 апреля, 2012).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00463, № 13-03-01048).*

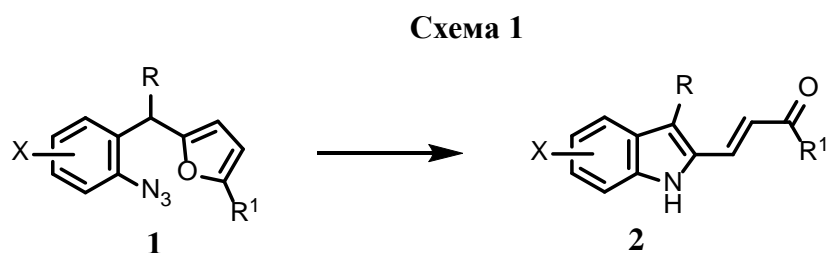
**Объем и структура работы.** Диссертация содержит 162 стр. и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность проблемы и выбранного направления исследований, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. Глава 1 содержит обзор литературы, в котором проанализированы результаты исследований в области синтеза индолов, рассмотрены основные методы их получения: реакция Сандберга, реакция Хеметсбергера-Ниттеля, внутримолекулярные взаимодействия азидов с тройной связью. Рассмотрена также роль переходных металлов в качестве катализаторов данных процессов. В главе 2 рассмотрены особенности синтеза полизамещенных индолов посредством раскрытия фуранового цикла под действием азидной функции. В главе 3 представлена экспериментальная часть проделанной работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

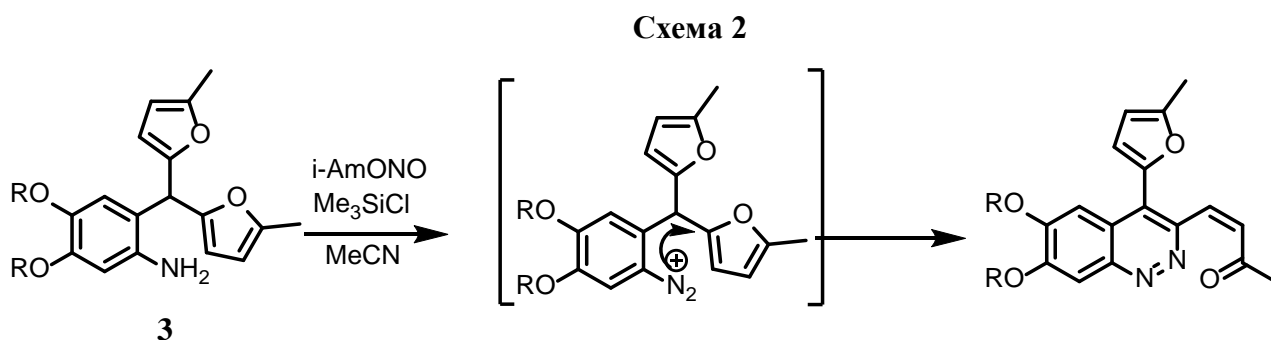
### 1. Синтез *o*-азидобензилфуранов

Для реализации синтеза индолов в соответствии со Схемой 1 были выбраны 2-азидобензилфураны, сама структура которых предполагала атаку нитрена в  $\alpha$ -положение фуранового цикла с последующим его раскрытием. Однако до нашей работы 2-азидобензилфураны были практически неизвестны, и не существовало общих методов их синтеза.



Единственный известный пример этого класса соединений с 5-метоксикарбонильным заместителем при фурановом цикле был получен по реакции Зандмейера, исходя из соответствующего амина. Однако другим авторам таким путем не удалось получить производные с алкильными заместителями в фурановом цикле, так как реакция непременно сопровождалась осмолением.

Полагая, что такой результат связан с известной нестойкостью производных фурана к минеральным кислотам, мы провели реакцию в неводной среде, используя *трет*-бутилнитрит и триметилхлорсилан в качестве суррогата хлороводорода. Выяснилось, что в этих условиях гладко проходит окислительное раскрытие фуранового цикла с образованием циннолинов (Схема 2), делая непригодным этот путь для синтеза *o*-азидобензилфуранов.



**а) Конденсация 2-азидобензальдегидов с производными фурана**

Конденсация производных фурана с карбонильными соединениями представляет собой главный метод синтеза арилдифурилметанов. Однако препятствием на пути использования этого метода для получения 2-азидобензилфуранов была предубежденность о нестабильности азидной функции в сильноокислой среде. Хорошо известно, что в этих условиях она может протонироваться и с потерей молекулы азота превращаться в реакционноспособный катион нитрения, вступающий в ряд побочных превращений.

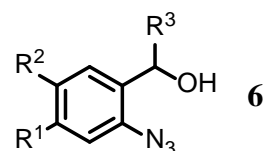
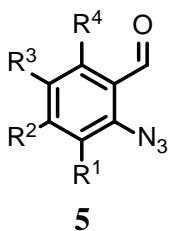
Для исследования пригодности конденсации Фриделя-Крафтса в синтезе 2-азидобензилфуранов нами была исследована конденсация 2-азидобензальдегида **5a** с сильваном в присутствии хлорной кислоты в диоксане. К нашему удовлетворению, в течение реакции азидная функция осталась незатронутой и с высоким выходом был получен соответствующий арилдифурилметан **1a**.

**Схема 3**

<b>5</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
<b>a</b>	H	H	H	H
<b>b</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	Br
<b>c</b>	H	H	Br	H
<b>d</b>	OMe	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	H	Me	H
<b>f</b>	Br	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>g</b>	OMe	H	Me	OMe
<b>h</b>	Br	H	OMe	OMe
<b>i</b>	OMe	OMe	H	H
<b>j</b>	Me	Me	OMe	OMe
<b>k</b>	OMe	H	H	OMe
<b>l</b>	H	OMe	OMe	H

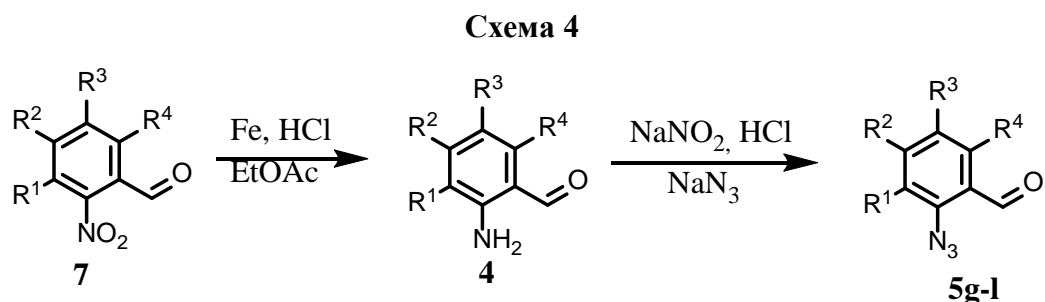
  

<b>6</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$
<b>a</b>	H	H	Ph
<b>b</b>	H	H	4-FPh
<b>c</b>	H	Cl	Ph
<b>d</b>	OMe	OMe	Me
<b>e</b>	OMe	OMe	Ph
<b>f</b>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Ph	

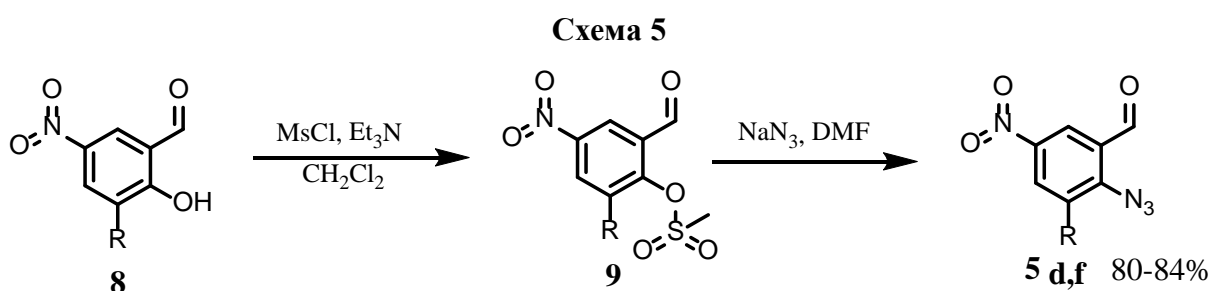


Для расширения круга метанов **1** были необходимы 2-азидобензальдегиды **5** (Схема 3), набор которых, как следовало из литературных данных, не так велик. Основной метод

получения данных соединений заключается в реакции ароматического нуклеофильного замещения галогена (соединение **5b**) или нитрогруппы в 2-нитробензальдегидах азидом натрия в канцерогенном гексаметаполе (соединения **5a,l**). Однако высокие выходы продуктов по этому методу достигаются только в случае бензальдегидов с акцепторными заместителями. Мы нашли, что донорные метил- и метоксизамещённые 2-азидобензальдегиды могут быть легко получены восстановлением 2-нитробензальдегидов с последующим диазотированием и обработкой соответствующих солей диазония азидом натрия по реакции Зандмейера (Схема 4). Этим методом был приготовлен ряд новых 2-азидобензальдегидов **5g-l**.

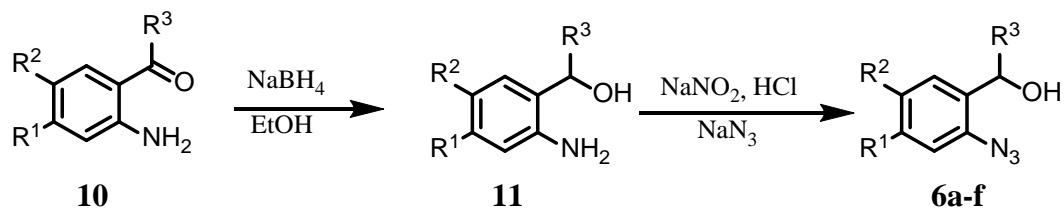


Исследуя возможность использования легкодоступных нитросалициловых альдегидов в качестве предшественников 2-азидобензальдегидов, мы полагали, что наличие активирующих формильной и нитро-групп позволит осуществить замещение активированного подходящим образом фенольного гидроксила на азидную функцию. Проверка этой гипотезы с использованием ряда приготовленных мезилатов нитросалициловых альдегидов оправдала наши ожидания только в двух случаях, когда нитрогруппа располагалась в пятом положении ароматического цикла. Изомерные альдегиды с нитро-группой в *орто*-положении по отношению к мезильной при взаимодействии с азидом натрия в диметилформамиде нацело превращались в соответствующий анион салицилового альдегида. По-видимому, такой результат связан с пространственными затруднениями, создающимися нитрогруппой. Выворачивание сульфонильной группы из плоскости бензольного кольца приводит к её искажению, благоприятствующему атаке азид-ионом по атому серы, а не по углероду бензольного цикла.



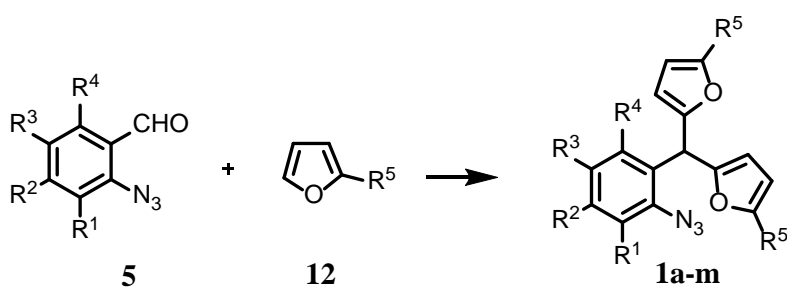
Применявшиеся для алкилирования по Фриделю-Крафтсу производными фурана 2-азидобензгидролы **6** также были впервые получены из 2-аминобензофенонов по реакции азидирования в условиях Зандмейера.

Схема 6



Реакция алкилфуранов с 2-азидобензальдегидами под действием хлорной кислоты в диоксане (метод **A**) оказалась общей, и в этих же условиях был получен ряд арилдифурилметанов **1a-h** как с донорными, так и с акцепторными заместителями.

Схема 7



<b>1</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
<b>a</b>	H	H	H	H	Me
<b>b</b>	H	H	H	H	Et
<b>c</b>	H	H	H	H	<i>t</i> -Bu
<b>d</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	Me
<b>e</b>	H	H	Br	H	Me
<b>f</b>	OMe	H	NO <sub>2</sub>	H	Me
<b>g</b>	NO <sub>2</sub>	H	Me	H	Me
<b>h</b>	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	Me
<b>i</b>	OMe	H	Me	OMe	Me
<b>j</b>	Br	H	OMe	OMe	Me
<b>k</b>	OMe	OMe	H	H	Me
<b>l</b>	Me	Me	OMe	OMe	Me
<b>m</b>	OMe	H	H	OMe	Me

Метод **A**, HClO<sub>4</sub>, диоксан, к.т.

**1a-h**, 75-92%

Метод **B**, (Me<sub>3</sub>SiPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, метилхлорид, к.т.

**1i-m**, 73-89%

Таким образом, конденсация альдегидной группы с фурановым циклом протекает быстрее, чем протонирование азидной группы, что позволяет использовать 2-азидоальдегиды в реакции Фриделя-Крафтса. В пользу такого вывода говорили и пониженные выходы продуктов в случае соединений с донорными заместителями. На наш взгляд, в этом случае за счёт сопряжения неподелённой пары электронов метокси-группы с альдегидной группой снижается электрофильность последней и, соответственно, скорость конденсации.

С другой стороны, наличие донорных заместителей повышает основность образующегося *o*-азидоарилдифурилметана, т.е. его чувствительность к атаке протоном. Образующийся после потери молекулы азота катион нитрения неселективно взаимодействует



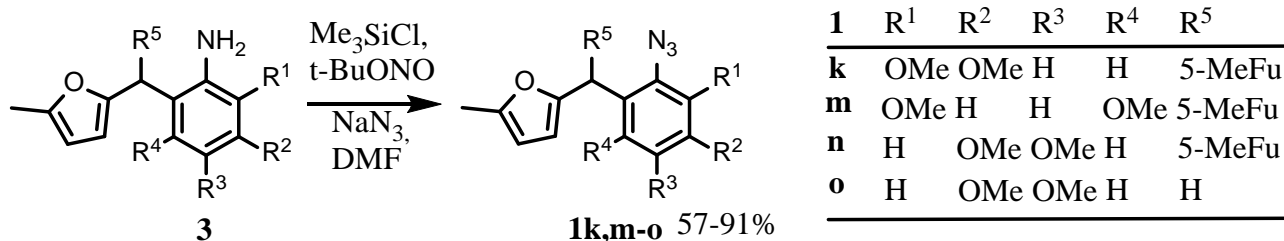
с нуклеофилами или восстановителями, что ведёт, в конце концов, к осмолению и пониженным выходам целевых веществ.

Обойти эту проблему позволило применение раствора триметилсилилполифосфорной кислоты в хлористом метиле (метод **Б**). В этом случае конденсация завершалась за полчаса при комнатной температуре в отличие от нескольких часов требующихся для реакции с хлорной кислотой. Отсутствие сильных кислот исключает побочные реакции, что позволило увеличить выходы метанов **1i-m** содержащих донорные заместители. Следует отметить также, что данный метод не требует применения колоночной хроматографии и для кристаллизации продукта достаточно пропускания раствора вещества через слой силикагеля.

### б) Прямой синтез 2-азидобензилфуранов по реакции Зандмейера

Проводя синтез 2-азидобензальдегидов в водной среде, мы обратили внимание на то, что взаимодействие соли диазония и азидата натрия протекает практически мгновенно. Полагая, что скорость замещения катиона диазония азид-ионом будет выше, чем скорость раскрытия фуранового цикла под действием электрофильного диазониевого катиона, мы решили воспроизвести наши ранние эксперименты с диазотированием 2-аминоарилдифурилметанов системой *t*-BuONO/Me<sub>3</sub>SiCl/MeCN. Действительно, добавление в реакционную среду 2 эквивалентов азидата натрия сделало соответствующий 2-азидоарилдифурилметан основным продуктом реакции. Реакция имела ярко выраженный индукционный период обусловленный, по-видимому, автокаталитическим характером накопления азотистоводородной кислоты, что приводило к неконтролируемому ходу реакции вплоть до выброса реакционной смеси. Смена растворителя на ДМФА позволила снять эту проблему. В оптимальных условиях (метод **В**, субстрат/NaN<sub>3</sub>/*t*-BuONO/Me<sub>3</sub>SiCl = 1/2/1.6/4) был получен ряд 2-азидоарилдифурилметанов **1k,m-o** (Схема 8).

Схема 8



### в) Конденсация 2-азидобензгидролов с производными фурана

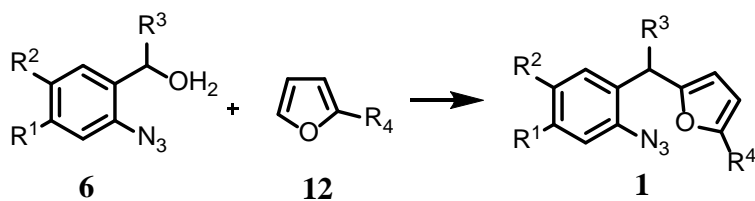
То, что конденсация бензальдегидов с фуранами протекает через промежуточный вторичный спирт, натолкнуло нас на мысль использовать 2-азидобензгидролы в качестве предшественников 2-азидобензилфуранов. Однако к нашему удивлению 2-азидобензгидролы

не реагировали с сивланом в присутствии хлорной кислоты. После ряда проб мы нашли, что искомая конденсация легко протекает в присутствии эфирата трифторида бора в метилхлориде (метод Г). В этом случае оказалось достаточно 20 мольных процентов для эффективного протекания конденсации. Отметим, что реакция имела положительный результат и в случае соответствующего арилэтанола.

#### г) Конденсация 2-азидобензгидролов с производными фурана в гексафторизопропанол

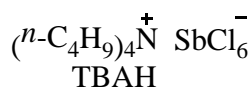
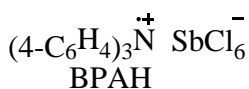
Заинтригованные уникальными свойствами перфторированных спиртов в качестве реакционной среды, а также описанной лёгкой конденсацией ароматических альдегидов с производными индола в их среде в отсутствие всяких катализаторов, мы провели конденсацию 2-азидобензгидрола с сивланом в трифторэтаноле. К нашему разочарованию кипячение реакционной среды в течение 72 часов дало лишь 10% необходимого метана. Добавка безводного хлорида лития, по литературным данным способствующего реакции Фриделя-Крафтса, также не повлияла на ход реакции. Однако мы нашли, что добавка 2% гексахлорантимоната трис(4-бромфенил)аминия (**ВРАН**) привела к завершению реакции всего за три часа. В результате дальнейшей оптимизации метода мы использовали в качестве реакционной среды гексафторизопропанол, более склонный к образованию водородных связей, что позволило сократить время реакции. Как выяснилось в дальнейшем, наше первоначальное предположение о протекании конденсации через ион-радикальные стадии с участием катион-радикала триариламиния оказалось неверным, поскольку гексахлорантимонат тетрабутиламмония (**ТВАН**) показал такие же хорошие результаты в качестве добавки. По всей-видимости, роль гексахлорантимонат-аниона заключается в медленном высвобождении хлороводорода, который и является истинным катализатором. Хотя такой механизм конденсации не нов, удобство строгого дозирования негигроскопичного гексахлорантимоната тетрабутиламмония заслуживает внимания, а дороговизна гексафторизопропанола компенсируется лёгкостью его регенерации (т. кип. 52 °С) и возможностью повторного применения. С помощью оптимизированного метода Д (гексафторизопропанол/ 1%  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{SbCl}_6^-$ ) был получен ряд 2-азидодиарилфурилметанов.

Схема 9



Метод Г, 20%  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , **1p-y**, 69-88%

Метод Д,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHON}$ , 1% ТВАН,  $50^\circ\text{C}$ , **1c,q-s,w** 59-96%



<b>1</b>	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$
<b>p</b>	H	H	Ph	Me
<b>q</b>	H	H	Ph	4-ClPh
<b>r</b>	H	H	Ph	$\text{CH}_2\text{Pht}$
<b>s</b>	H	H	4-FPh	Me
<b>t</b>	H	Cl	Ph	Me
<b>u</b>	H	Cl	Ph	$\text{CH}_2\text{Pht}$
<b>v</b>	OMe	OMe	Me	Me
<b>w</b>	OMe	OMe	Ph	Me
<b>x</b>	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	Ph		Me
<b>y</b>	H	Cl	Ph	Br

## 2. Термолиз 2-азидобензилфуранов

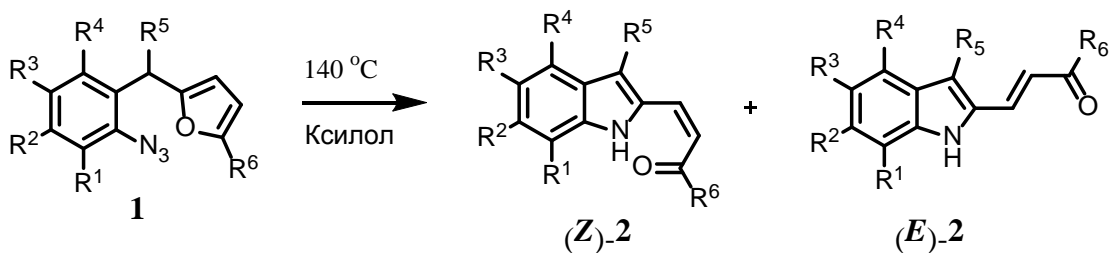
Серия предварительных экспериментов по термолизу 2-азидобензилфуранов была проведена с соединением **2a**. Как и ожидалось, атака термически генерируемого нитрена в  $\alpha$ -положение фуранового цикла привела к его раскрытию с образованием полизамещенного индола **3a** при кипячении в ДМСО (т. кип.  $189^\circ\text{C}$ ), бромбензоле (т. кип.  $155^\circ\text{C}$ ), ДМФА (т. кип.  $152^\circ\text{C}$ ) и даже в пропионовой кислоте (т. кип.  $140^\circ\text{C}$ ). Однако продолжительное кипячение приводило к медленному разложению продуктов реакции и понижению выхода. Оптимальные результаты с точки зрения компромисса между скоростью пиролиза и его чистотой были получены при использовании *p*-ксилола (т. кип.  $138^\circ\text{C}$ ). В этих условиях после 36-часового кипячения (*E*)-изомер индола **2a** был отделён после охлаждения реакционной среды простым фильтрованием с 63 % выходом, а соответствующий (*Z*)-изомер **2a** был выделен в количестве 18 % флеш-хроматографией сконцентрированного маточного раствора.

В оптимизированных условиях была исследована трансформация серии полученных 2-(2-азидобензил)фуранов **1a-z** в соответствующие индолы **2** (Метод А). Во всех случаях 2-(2-ацилвинил)индолы **2a-z** были получены с хорошими и превосходными выходами. Следует отметить, что нитрогруппа в *орто*-положении к возникающему нитрену не помешала протеканию изучаемой циклизации (Схема 10, пункт 7) и соответствующего фуроксана мы не наблюдали.

Образующиеся (*E*)- и (*Z*)-изомеры индолов **2** легко различить по их спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , исходя из зависимости Карплуса-Конроя вицинальной КССВ от величины двугранного угла, согласно которой для стереоизомеров олефинов спин-спиновое взаимодействие между *транс*-протонами всегда больше, чем между *цис*-протонами. Для полученных соединений **2** величина

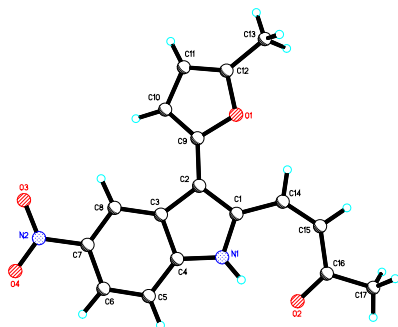
КССВ протонов этенового фрагмента (*Z*)-изомера составляет 12.7 Гц, тогда как для (*E*)-изомера она составляет 16.2 Гц. Кроме того химические сдвиги обоих рассматриваемых этеновых протонов для (*E*)-изомеров сдвинуты в слабое поле  $\delta_{\text{H}}$  6.80-7.45 и 7.90-8.20 м.д. по сравнению с их положением в спектрах (*Z*)-изомера  $\delta_{\text{H}}$  6.40-6.70 и 7.20-7.45 м.д., соответственно, что можно объяснить уменьшением дезэкранирования из-за нарушения копланарности  $\pi$ -системы в (*Z*)-изомере.

Схема 10



N	2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	t, ч.	Выход	Z,%	E,%
1	<b>a</b>	H	H	H	H	5-MeFu	Me	14	86	33	53
2	<b>b</b>	H	H	H	H	5-EtFu	Et	14	82	37	45
3	<b>c</b>	H	H	H	H	5- <i>t</i> -BuFu	<i>t</i> -Bu	14	86	37	49
4	<b>d</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	36	81	18	63
5	<b>e</b>	H	H	Br	H	5-MeFu	Me	14	88	36	52
6	<b>f</b>	OMe	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	2.5	93	18	75
7	<b>g</b>	NO <sub>2</sub>	H	Me	H	5-MeFu	Me	1.3	85	34	51
8	<b>h</b>	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	3	93	10	83
9	<b>i</b>	OMe	H	Me	OMe	5-MeFu	Me	2	89	64	25
10	<b>j</b>	Br	H	OMe	OMe	5-MeFu	Me	2	72	48	24
11	<b>k</b>	OMe	OMe	H	H	5-MeFu	Me	3	66	54	12
12	<b>l</b>	Me	Me	OMe	OMe	5-MeFu	Me	0.7	96	90	6
13	<b>m</b>	OMe	H	H	OMe	5-MeFu	Me	3	92	81	11
14	<b>n</b>	H	H	H	H	Ph	Me	22	91	43	48
15	<b>o</b>	H	H	H	H	Ph	4-ClPh	14	77	52	25
16	<b>p</b>	H	H	H	H	Ph	CH <sub>2</sub> Pht	20	76	68	8
17	<b>q</b>	H	H	H	H	4-FPh	Me	20	91	37	54
18	<b>r</b>	H	H	Cl	H	Ph	Me	25	81	23	58
19	<b>s</b>	H	H	Cl	H	Ph	CH <sub>2</sub> Pht	20	95	39	56
20	<b>t</b>	H	OMe	OMe	H	Me	Me	3	78	5	73
21	<b>u</b>	H	OMe	OMe	H	Ph	Me	5	76	19	57
22	<b>v</b>	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	H	Ph	Me	Me	5	84	59	25
23	<b>w</b>	H	H	H	H	Ph	Br	-	-	-	-

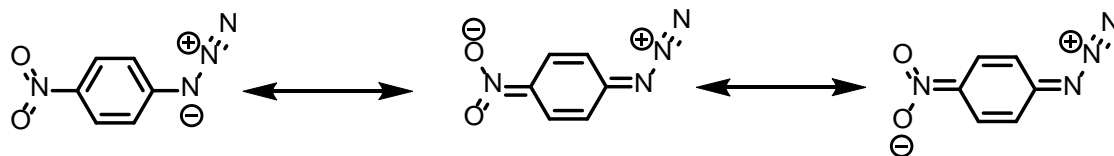
**Рис. 1.** Структура индола (**Z**)-**2d** по данным РСА



Структура соединения **2d** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

В целом время завершения реакции колебалось от 40 минут до 36 часов в зависимости от природы заместителей в 2-азидоарильном цикле. Чем более донорный цикл (Схема 10, пункты 9-13) тем легче протекает выделение азота и образование индольного цикла и наоборот. Наиболее резистентным к пиролизу оказался метан **2d**, полное превращение которого потребовало 36 часов. Такая картина согласуется с ранними наблюдениями по пиролизу арилизидов, которые были объяснены стабилизацией азидной функции за счёт сопряжения с нитрогруппой, что может быть выражено резонансными структурами с разделением заряда (Схема 11).

**Схема 11**



Следует отметить, что введение донорного заместителя в нитроарильный фрагмент (2-азидобензил)фуранов **1** нивелирует эффект акцепторной нитрогруппы, значительно ускоряя скорость термоллиза (Схема 10, пункты 6-8). Замедляет разложение также фенильный или 4-фторфенильный заместитель при метиновом атоме углерода (Схема 10, пункты 17-21).

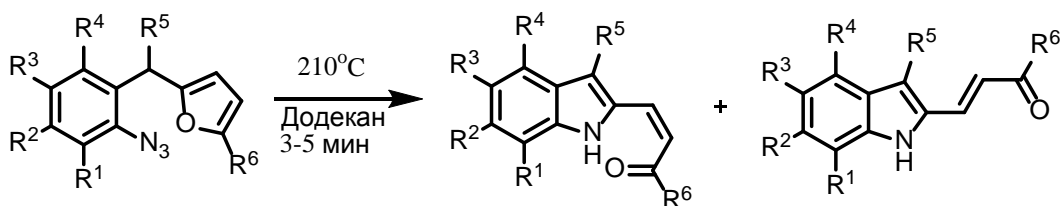
### 3. Оптимизация *E/Z* селективности

Как видно из таблицы на схеме 12, в целом увеличение продолжительности реакции способствует накоплению *E*-изомеров индолов, что указывает на то что они являются продуктом вторичной *Z/E*-изомеризации первоначально образующегося (*Z*)-изомера. С целью повышения стереоселективности реакции мы провели ряд экспериментов по пиролизу 2-азидобензилфуранов в кипящем додекане (т. кип. 214 °С, Метод **Б**), полагая, что применение более высоких температур для генерирования нитрена позволит сократить время реакции и тем самым повысит соотношение (*Z*)/(*E*)-изомеров. Действительно, время полной конверсии 2-азидобензилфуранов составило всего несколько минут. Хотя при этом не удалось достичь полной селективности, содержание (*Z*)-изомера повысилось до типичного соотношения 3/2.

Разделение смеси изомерных индолов не представляет трудности в силу резкого различия хроматографических характеристик.

Более успешными оказались попытки достигнуть (*E*)-селективности процесса. Так, подходящим катализатором для *Z/E*-изомеризации 2-ацилвинилиндолов **2** оказался 4-диметиламинопиридин (ДМАП, Метод С), в присутствии которого чистые (*Z*)-изомеры гладко претерпевали изомеризацию в кипящем диметилформамиде. В дальнейшем препаративная методика заключалась в упаривании досуха в вакууме реакционной смеси полученной пиролизом метанов **1**, добавлении диметилформамида и кипячении в присутствии 5% процентов ДМАП в течение указанного в таблице времени. Во всех случаях чистые (*E*)-изомеры были получены с отличными выходами. Следует отметить, что нитрозамещённые индолы изомеризовались быстрее, что согласуется с механизмом изомеризации, заключающемся в обратимом присоединении ДМАП к двойной связи енона, которая в этом случае более электрофильная.

Схема 12



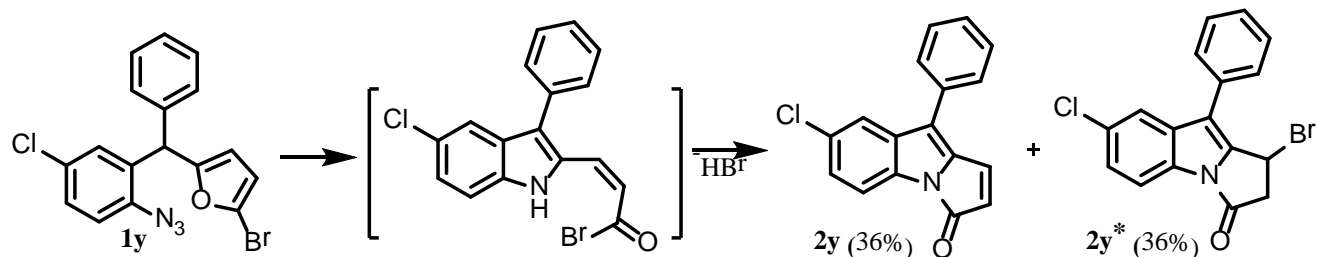
N	1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Выход	Z	E	t, ч. <sup>a</sup>	E
1	a	H	H	H	H	5-MeFu	Me	86	60	26	12	84
2	c	H	H	H	H	5- <i>t</i> -BuFu	<i>t</i> -Bu	87	58	29	15	95
3	d	H	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	89	62	27	0.5	96
4	f	OMe	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	88	47	41	3	89
5	h	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	5-MeFu	Me	96	68	28	3.5	90
6	p	H	H	H	H	Ph	Me	85	60	25	10	84
7	s	H	H	H	H	4-FPh	Me	95	61	34	12	90
8	t	H	H	Cl	H	Ph	Me	73	59	14	12	90
9	w	H	OMe	OMe	H	Ph	Me	84	63	21	20	83
10	x	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	H	H	Ph	Me	90	66	24	6	89
11	y	H	H	Cl	H	Ph	Br	74	36 <sup>b</sup>	36 <sup>b</sup>	-	-

<sup>a</sup> Метод В=кипячение смеси индолов в диметилформамиде в присутствии 5% 4-диметиламинопиридина,

<sup>b</sup> Трициклический продукт (см. текст), <sup>в</sup> Кипячение в метиленхлориде в присутствии 5% 4-диметиламинопиридина

Интересной иллюстрацией возможности дальнейшей функционализации полученных индолов может служить термолиз метана **1y**. В данном случае промежуточный бромангидрид внутримолекулярно ацилировал атом азота индола и были получены два трициклических продукта в равных количествах (Схема 13).

Схема 13

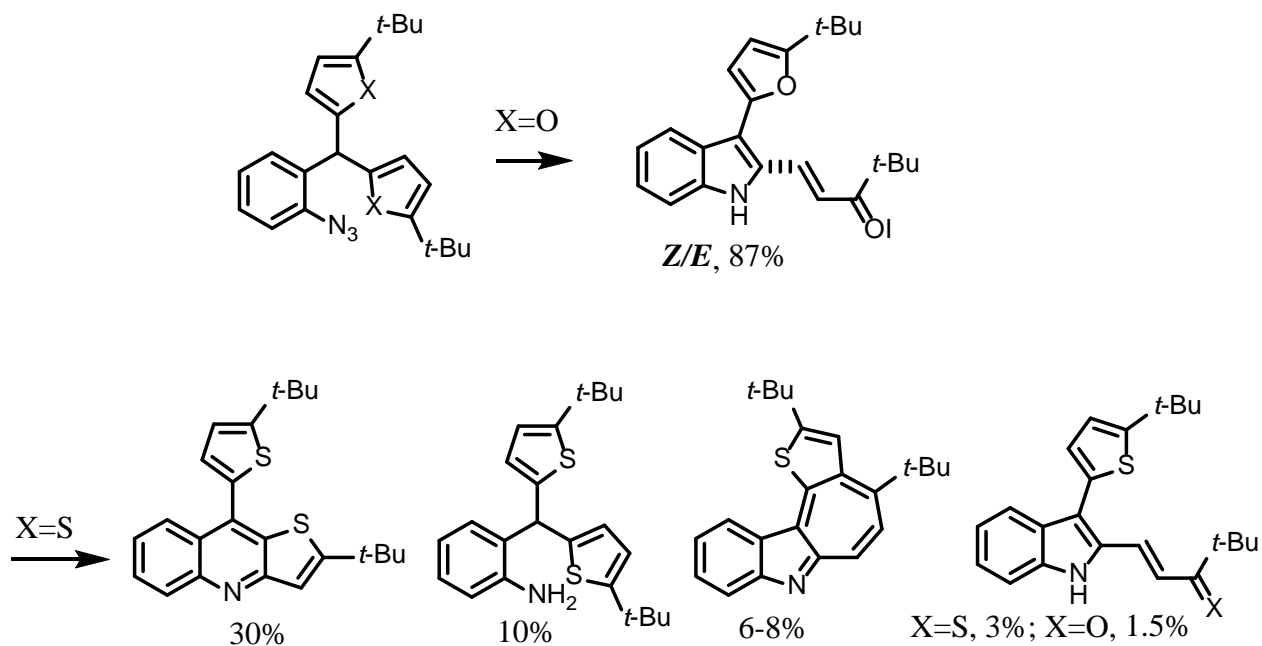


#### 4. Механизм образования 2-ацилвинилиндолов

Таким образом, нами показано, что при пиролизе 2-азидобензилфуранов гладко и с высоким выходом образуются изомерные 2-ацилвинилиндолы, что резко отличает производные фурана от соединений тиофена. Так, ранее английские авторы (G. Jones, C. Keates, I. Kladko, P. Radley, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1445-1448) в результате пиролиза 2-азидофенил-бис-(5-*тпет*-бутил-2-тиенил)метана выделили ряд продуктов с невысокими выходами (Схема 14). Из их структуры следует, что основным направлением реакции является атака нитрена по третьему положению тиофенового кольца с образованием производного тиенохинолина. В случае бензилфуранов такие производные, а также соответствующие анилины не наблюдались ни в одном из случаев.

На наш взгляд, такое различие обусловлено структурными особенностями производных фурана и тиофена (Схема 15). Действительно, при сравнении длин связей в родоначальных гетероциклах обращает на себя внимание значительная разница в длинах связей C-O и C-S. Следствием этого является удалённость атома серы от возникающего нитрена и, как следствие, отсутствие взаимодействия между ними, что приводит к равной вероятности атаки нитрена как по второму положению тиофенового цикла, так и по третьему. В случае фурана геометрия молекулы способствует образованию илида кислорода претерпевающего 1,2-сдвиг атома азота в спирокомплекс, дающий, благодаря склонности фурана к раскрытию цикла, смесь индолов. На наш взгляд образование азиридинового интермедиата, образующегося при атаке нитрена по связи C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> и постулировавшегося при пиролизе дитиенилметанов, представляется маловероятным, так как в противном случае должны были наблюдаться и другие продукты из-за различных путей его раскрытия.

### Схема 14

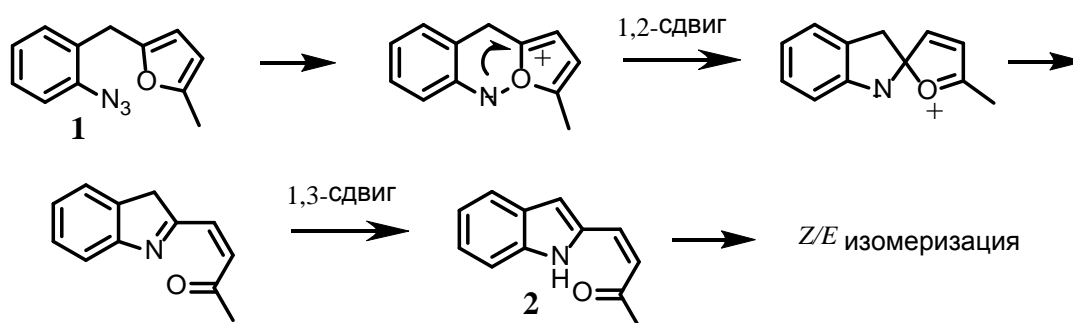


Следует отметить, что разработанный нами метод синтеза индолов является первым методом, основанном на внутримолекулярной циклизации нитрена с несопряжённой функциональной группой. Во всех известных методах гетероциклизации арил-, виламизидов, включающих синтез индолов по Сандбергу, Хеметсбергеру-Ниттелю и гетероциклизации 2-азидоарилацетиленов, ключевой стадией является циклизация сопряжённой системы диенилазида.

### Схема 15

	bond length <sup>1</sup> (in pm)	bond angles (in degrees)		bond length (in pm)	bond angles (in degrees)				
	C-O	136.2		OC <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	110.65	C-S	171.4	SC <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	111.28
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	136.1		C <sub>2</sub> OC <sub>3</sub>	106.5	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	137	C <sub>2</sub> SC <sub>3</sub>	92.1
	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	143		C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	106.07	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	143.2	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	112.27

<sup>1</sup>T.Eiecher, S. Hauptmann "The Chemistry of Heterocycles", **2003**, p. 52,71





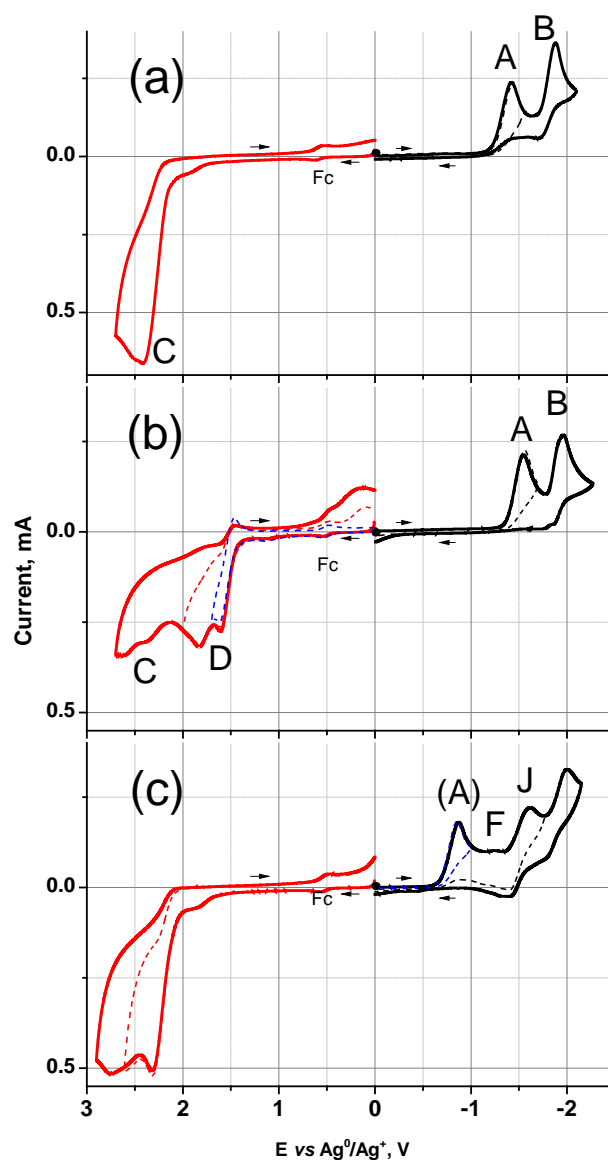
## 5. Изучение окислительно-восстановительных свойств 2-азидобензилфуранов

С целью детального рассмотрения механизма реакции окислительного внутримолекулярного раскрытия фуранового цикла азидной группой нами изучены редокс-свойства синтезированных 2-азидобензилфуранов и предшествующих им *o*-азидоальдегидов.

**Таблица 1** Характеристики циклических вольтамперограмм *o*-азидоальдегидов, полученные в ацетонитриле на стеклографитовом рабочем электроде при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Потенциалы указаны относительно системы  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ . Концентрация веществ составила  $5 \cdot 10^{-3}$  М, фоновый электролит - ТБАП.

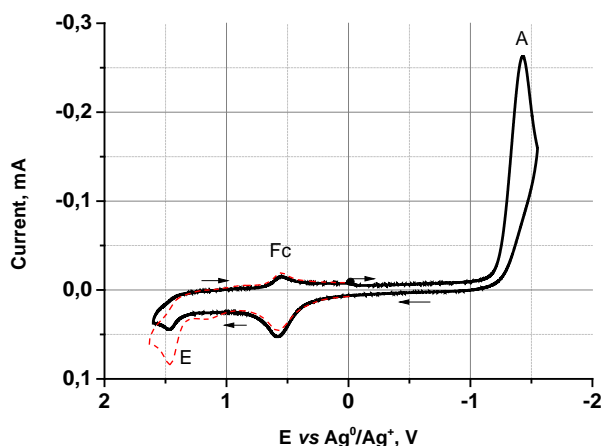
Соед.	Восстановление			Окисление		Заместители			
	Епк, В	Епа, В	Е <sub>па(Е*)</sub> , В	Епа, В	Епк, В	R1	R2	R3	R4
<b>5a</b>	-1.42 (A*) -1.87 (B)	- -1.74	+1.47	+2.42 (C) +2.5	- -	H	H	H	H
<b>5l</b>	-1.53 -2.16	- -1.83	+1.02	+1.73 +1.93 +2.49	+1.55 - -	H	OMe	OMe	H
<b>5k</b>	-1.46 -1.99	- -1.86	+1.07	+1.67 +1.94 +2.44	+1.49 (+1.78) -	OMe	H	H	OMe
<b>5i</b>	-1.59 -2.08	- -1.85	+1.26	+1.98 +2.41	+1.83 -	OMe	OMe	H	H
<b>5g</b>	-1.55 (A) -1.96 (B)	- -1.85	+1.02	+1.60 (D) +1.83 +2.37 (C)	+1.47 - -	OMe	H	Me	OMe
<b>5d</b>	-0.87 (A) -1.22 (F) -1.61 (B) -2.00	- -1.15 -1.40 -1.80	+1.65	+2.32 +2.75	+2.10 -	OMe	H	NO <sub>2</sub>	H

Из данных циклической вольтамперометрии (Табл.1) и рис. 2 следует, электрохимическое восстановление синтезированных нами *o*-азидоальдегидов протекает в две стадии, причем первая полностью необратима, а вторая обратима частично. Исключение составляет соединение **5d**, содержащее нитрогруппу, для которого наблюдается 3 пика восстановления. Первая стадия восстановления *o*-азидоальдегидов **5a**, **5l**, **5k**, **5i**, **5g**, **5d** обусловлена наличием азидной группы и ее необратимым восстановлением до аминогруппы.



**Рис 2.** Циклические вольтамперограммы окисления и восстановления соединений **5a** (a); **5g** (b) и **5d** (c) в ацетонитриле на стеклографитовом рабочем электроде. Сканирование потенциала проводилось от 0 В в анодную и катодную области. Fc – обозначение сигнала окисления ферроцена, который использовался в качестве внутреннего стандарта.

Данное предположение подтверждается появлением сигнала E при сканировании потенциала от первого пика восстановления соединения **5a** в анодную область (рис. 3).

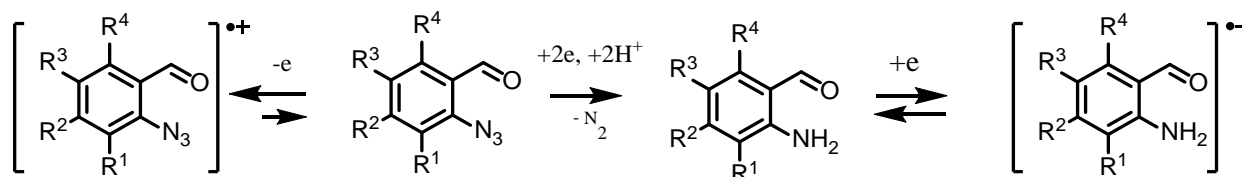


**Рис 3.** Циклическая вольтамперограмма окисления  $5 \cdot 10^{-3}$  М *o*-азидоальдегида **5a**. Развертка потенциала проводилась от 0 В до -1,1 В и далее в анодную область. Пунктирная линия – добавка (160 мкл  $5 \cdot 10^{-3}$ М) *o*-аминоальдегида. Прямой пик окисления ферроцена при +0,59 В здесь перекрывается с неисследованным вторичным продуктом электрохимической реакции.

В общем случае, в присутствии следовых количеств воды происходит двухэлектронное восстановление азидоальдегидов **5a**, **5l**, **5k**, **5i**, **5g**, **5d** до соответствующих азидоаминов согласно схеме 16. Интермедиаты реакции не исследовались. Вторая электрохимическая стадия на катодных кривых (сигнал В на рис. 2 и табл. 1) носит диффузионный характер и соответствует восстановлению альдегидной группы до анион-радикала, обладающего частичной устойчивостью в условиях эксперимента.

Электроокисление соединений **5** обусловлено на первой стадии отщеплением электронов от электронодонорных метоксильных заместителей, либо в их отсутствии от бензольного кольца и альдегидной группы.

**Схема 16**

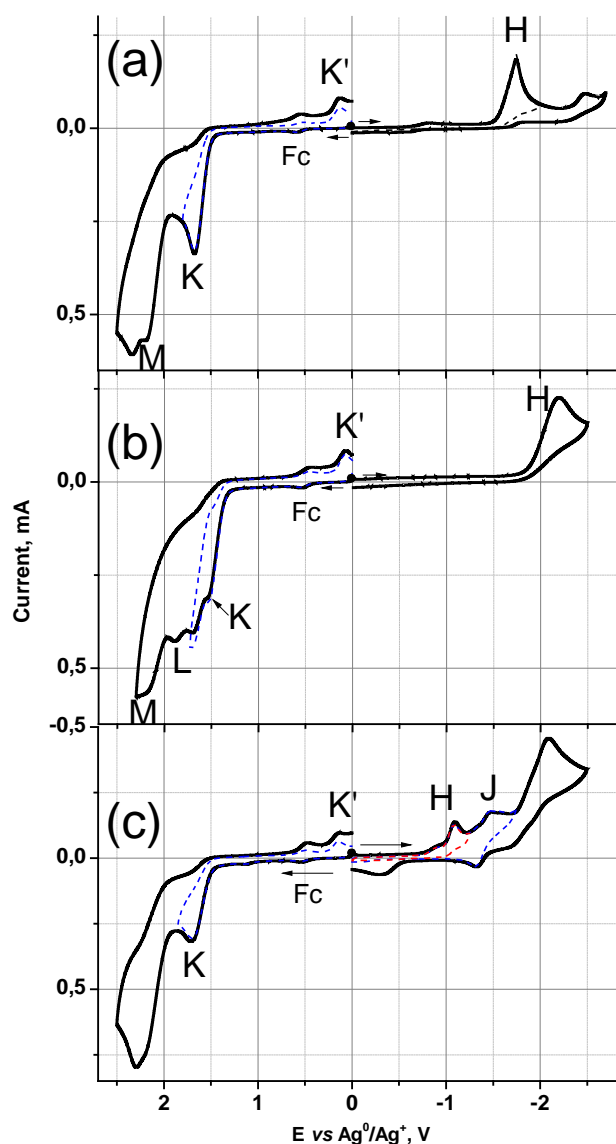


Впервые синтезированные нами *o*-азидоарилдифурилметаны представляют интерес в качестве моделей электрохимического взаимодействия азидной группы и фуранового цикла.

**Таблица 2.** Характеристики циклических вольтамперограмм 2-азидобензилфуранов, полученные в ацетонитриле на стеклографитовом рабочем электроде при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Потенциалы указаны относительно системы  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$ . Концентрация веществ составила  $5 \cdot 10^{-3}$  М, фоновый электролит - ТБАП.

Соед.	Восстановление			Окисление			Заместители в бензольном кольце			
	Епк, В	Епа, В	Е <sub>па(Е*)</sub> , В	Епа, В	Епк, В	Е <sub>па(К')</sub> , В	R1	R2	R3	R4
<b>1a</b>	-1.75 (Н*) -2.48	- -2.30	+1.17	+1.67 (К) +2.19 (М) +2.33	- - -	+0.13	Н	Н	Н	Н
<b>1n</b>	-1.78 (Н) -1.88 (Н) -2.50	- -1.77 -	+0.83 (Е)	+1.47 +1.66 +1.91 +2.14	- +1.57 - -	+0.10	Н	ОМе	ОМе	Н
<b>1m</b>	-2.13	-	+0.96	+1.52 +1.69 +2.15	- +1.55 -	+0.11	ОМе	Н	Н	ОМе
<b>1k</b>	-1.8 -2.1 -2.55	-1.67 - -2.41	+1.15	+1.59 +2.0 +2.12	- +1.82 -	+0.07	ОМе	ОМе	Н	Н
<b>1i</b>	-2.20 (Н)	-	+0.90	+1.54 (К) +1.70 (Л) +1.89 +2.19 (М)	- +1.58 - -	+0.11	ОМе	Н	Ме	ОМе
<b>1f</b>	-1.08 (Н) -1.47 (J) -2.10	- -1.32 -1.72	+1.15	+1.70 (К) +2.20 +2.29	- +2.01 -	+0.20	ОМе	Н	NO <sub>2</sub>	Н

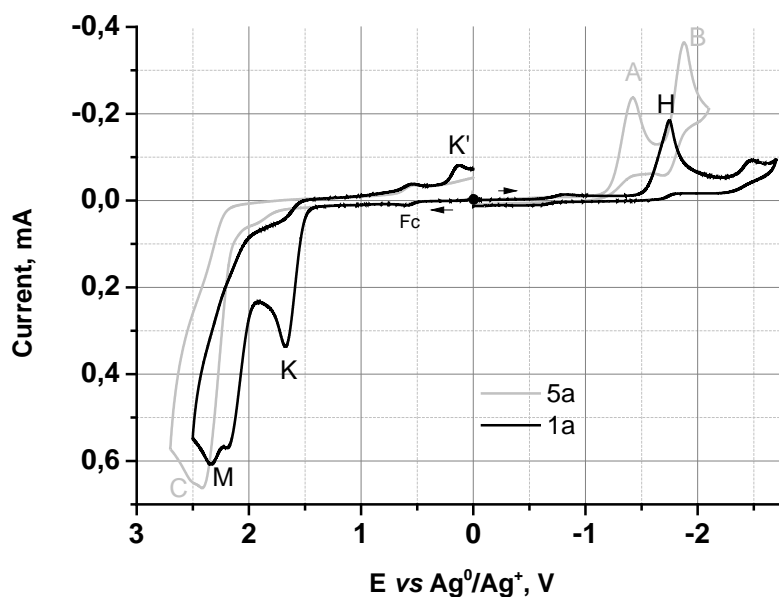
Как показывает анализ данных циклической вольтамперометрии (табл.2, рис. 4), для соединений **1** характерно двухэлектронное восстановление азидного фрагмента до аминогруппы (сигнал Н на рис. 4), как и в случае соединений **5**, одна для **1n** и **1k** оно происходит в два этапа с минимальной разницей потенциалов. Для производных **1a**, **1n** и **1k** наблюдается дополнительная стадия восстановления в области потенциалов  $-2.48 \div -2.55$  В (табл. 2, рис. 4). Судя малой величине тока данных сигналов, можно предположить, что они принадлежат продуктам последующих химических превращений аминов, образующихся при менее отрицательных потенциалах. Электрохимическое восстановление нитропроизводного **1f** протекает на первой стадии (Н в табл. 1 и рис. 3) подобно остальным соединениям серии **1** с образованием аминогруппы по схеме 1. Последующая обратимая волна при  $-1.47$  В (пик J на рис. 4 и в табл. 2) принадлежит восстановлению нитрогруппы в положении R3 бензольного кольца до анион-радикала. Данная стадия близка по форме, обратимости и потенциалу к сигналу J соединения **5d** на рис. 1. Третья ступень восстановления нитропроизводного **1f** может принадлежать последующему восстановлению нитрогруппы, ее продукты не исследовались.



**Рис 4.** Циклические вольтамперограммы окисления и восстановления соединений **1a** (a); **1i** (b) и **1f** (c) в ацетонитриле на стеклографитовом рабочем электроде. Сканирование потенциала проводилось от 0 В в анодную и катодную области при 200 мВ/с. Fc – обозначение сигнала окисления ферроцена, который использовался в качестве внутреннего стандарта.

Окисление соединений серии **1** удобно рассматривать в контексте сравнения с электрохимическим поведением азидоальдегидов **5**. На рис. 5 приведено прямое сравнение вольтамперограмм восстановления-окисления для соединений **1a** и **5a**.

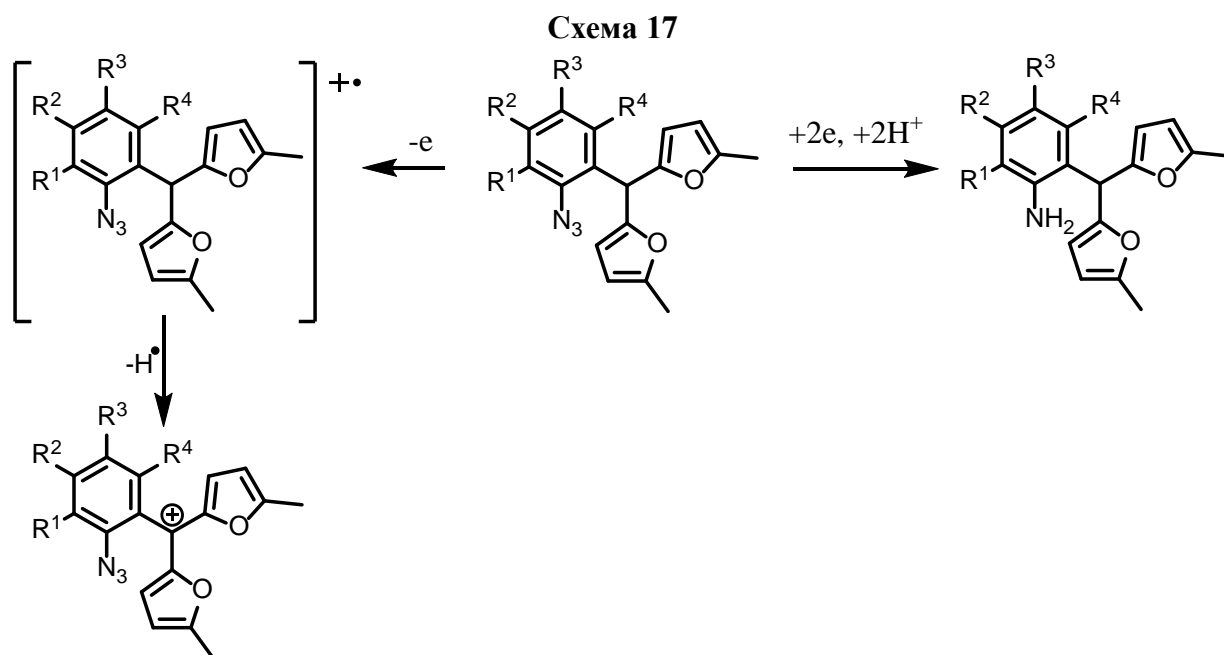
Первая стадия окисления K на рис. 5 принадлежит окислению дифурилметильного фрагмента, который отсутствует в соединении **5a**, и которое протекает по ЕС механизму с образованием нестабильного катион-радикала и его последующим распадом.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы окисления и восстановления соединений **1a** (черная кривая) и **5a** (серая линия) на стеклографитивом электроде в ацетонитриле. Сканирование потенциала проводилось от 0 В относительно псевдоэлектрода сравнения Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>. Fc– сигнал добавки ферроцена. Буквами обозначены пики, соответствующие таковым в табл. 2.

Для соединений **1n**, **1m**, **1k** и **1i**, содержащих донорные метильные и метоксильные заместители, после первой стадии окисления наблюдается группа пиков L (на рис. 4 для **5i**). Они соответствуют окислению метоксильных групп. Это подтверждается отсутствием сигналов L для незамещенного в положениях R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> **1a** и их частичной обратимостью для некоторых соединений в табл. 2. Наконец, третья группа сигналов окисления M на рис 4, 5, табл. 2 принадлежит окислению бензольного кольца. К такому выводу можно прийти, сравнивая параметры пиков окисления M на рис. 4 для **1a** и группы сигналов C на рис. 1 и 4 для **5a**, которые близки по форме, высоте и потенциалам. Окислительные процессы, обозначенные как L и M (рис. 4 и 5) носят многоэлектронный характер, продукты этих реакций не изучались. Потенциалы окисления **1f**, содержащего как электронодонорную метоксигруппу, так и электроноакцепторную нитрогруппу, схожи с таковыми для незамещенного **1a** (табл. 2).

На схеме 17 приведены редокс-превращения, соответствующие первым стадиям восстановления и окисления азидодифурилметанов **1**.



### ВЫВОДЫ:

1. Показано, что лабильность азидной функции в кислой среде не является препятствием для успешной конденсации производных фурана с 2-азидобензгидролами и 2-азидобензальдеидами в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Это первый пример использования арилазидов в реакции Фриделя-Крафтса с сохранением азидной функции.
2. Продемонстрировано, что уходящей группой в 2-Х-бензальдегидах под действием азид-иона в синтезе 2-азидобензальдегидов наряду с галогенами и нитрогруппой, может служить мезилокси-группа.
3. Разработан новый метод неводного диазотирования ароматических аминов, позволивший впервые осуществить синтез 2-азидобензилфуранов из 2-аминобензилфуранов.
4. Обнаружено, что внутримолекулярное взаимодействие термически-генерируемого нитрена и фуранового цикла в 2-азидобензилфуранах ведёт к окислительному раскрытию фуранового цикла с формированием производного индола. Найденная реакция представляет собой эффективный метод синтеза индолов содержащих фрагмент  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона.
5. Установлено, что стереоселективность конверсии 2-азидобензилфуранов зависит от природы заместителей: усиление донорных свойств ароматического цикла в 2-

азидобензилфуране, ведет к увеличению скорости реакции и, соответственно, к росту значения соотношения Z/E изомеров. Каталитическая изомеризация смеси изомерных индолов под действием ДМАП позволяет реализовать стереоселективный вариант синтеза индолов.

6. Доказано, что электрохимическая активность азидобензальдегидов и дифурилметилазидов в области отрицательных потенциалов обусловлена наличием азидной группы, способной необратимо восстанавливаться в условиях эксперимента с образованием аминогруппы. Этот факт открывает путь к возможности электросинтетического получения соответствующих аминопроизводных. Потенциалы окисления и восстановления всех исследованных соединений находятся в прямой зависимости от природы заместителей в арильном фрагменте.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. A.T. Plieva, 2,3-Dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]indoles (microreview) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – **2017**. – Vol. 53. – N. 2. – P. 153-155.
2. V.T. Abaev, A.T. Plieva, P.N. Chalikidi, M.G. Uchuskin, I.V. Trushkov, A.V. Butin, A Simple Route to Polysubstituted Indoles Exploiting Azide Induced Furan Ring Opening // Org. Lett. – **2014**. – Vol. 16. – N. 16. – P. 4150-4153.
3. А.Т. Плиева, И.Н. Абаева, С.Е. Эмануилиди, А.А. Арутюнянц, Исследование производных акридина электрохимическими методами // *Изв. Вузов: Северо-Кавказский регион*. – **2015**. – P. 66-71.
4. О.В. Сердюк, А.Т. Плиева, М.Г. Учускин, И.В. Трушков, А.В. Бутин, В.Т. Абаев. Способ получения 2(2-ацилвинил)индолов // **2012**. – Патент РФ 2 495 027 рег. в Госреестре 10.10.2013. по заявке № 2012133027/04, от 01.08.2012.
5. О.В. Сердюк, А.Т. Плиева, В.Т. Абаев, М.Г. Учускин, А.В. Бутин, Способ получения производных бис(5алкил-2-фурил)(2-азидофенил)метанов // **2012**. – Патент РФ 2 502 735 рег. в Госреестре 27.12.2013. по заявке № 2012133024/04, от 01.08.2012.
6. A. Plieva, P. Chalikidi, V. Abaev Catalytic Friedel-Crafts alkylation in HFIP // Dombay Organic conference cluster "DOCC-2016" 29 May-4 June, **2016**, Dombay, Russian Federation, P. 230.
7. V.T. Abaev, A.T. Plieva, P.N. Chalikidi, M.G. Uchuskin, I.V. Trushkov, A.V. Butin, Easy access to indole chalkones employing azide-furan ring opening // Heterocyclic congress "Kost-2015" 18-23 october, **2015**, Moscow, Russian Federation, P. 85.
8. A.T. Plieva, P.N. Chalikidi, M.G. Uchuskin, I.V. Trushkov, A.V. Butin, V.T. Abaev, Simple synthesis of 2-acylvinyloindoles based on nitrene induced furan ring opening // VI International conference of young scientists "Organic chemistry today" InterCYS-2014, September 23-25, **2014**, Saint-Petersburg, Russia, P. 9.



9. А.Т. Плиева, В.Т. Абаев, В.А. Зацепина, А.А. Бумбер, Электросинтез *o*-аминоальдегидов // Химия и химическое образование. XXI век. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием 28 апреля-30 апреля, **2014**, стр. 156.

10. А.Т. Plieva, I.V.Trushkov, A.V. Butin, V.T. Abaev, Substituted cinnolines from 2-(2-azidobenzyl)furans // XVth International Conference "Heterocycles in Bio-organic Chemistry", Riga, Latvia, May 27<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, **2013**. – P. 58.

11. А.Т. Плиева, В.Т. Абаев, В.А. Зацепина, А.А. Бумбер, Электрохимические свойства *o*-азидоальдегидов // XI Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), Россия, Ростов-на-Дону, 9-14 сентября, **2013**. – стр. 42.

12. А.Т. Плиева, В.Т. Абаев, А.А. Бумбер, Г.В. Лукова, Редокс-поведение новых арилдифурилметанов // Third international scientific symposium «new directions in chemistry of heterocyclic compounds» 17-21 сентября, **2013**. – Пятигорск, Россия, стр. 140-с.

13. А.Т. Плиева, В.Т. Абаев, А.А. Егоров, Д.И. Цомартова, Прямой синтез 2-(2-азидобензил)фуранов // Third international scientific symposium "New directions in chemistry of heterocyclic compounds" 17-21 сентября, **2013**. – Пятигорск, Россия стр. 141-с.

14. А.Т. Плиева, О.В. Сердюк, А.В. Бутин, В.Т. Абаев, Термолиз 2-азидобензилфуранов - новый путь к индолам // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» Тезисы докладов 23-27 апреля, **2012**. – Ч.1. Секция «Органическая химия». Москва, РУДН, стр. 312.

**Автор выражает благодарность:** Колодиной А.А (НИИ физической и органической химии ЮФУ) – за консультации и помощь при проведении ЯМР-исследований, а также за редакторскую работу, Учускину М.Г. (Пермский Университет) – за помощь в проведении экспериментальной работы, Профатиловой И.А. (Департамент электротранспорта, Комиссариат Атомной и Альтернативной Энергетики, Франция, Гренобль) – за консультации и помощь при проведении электро-химических исследований.