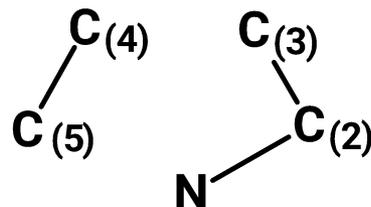
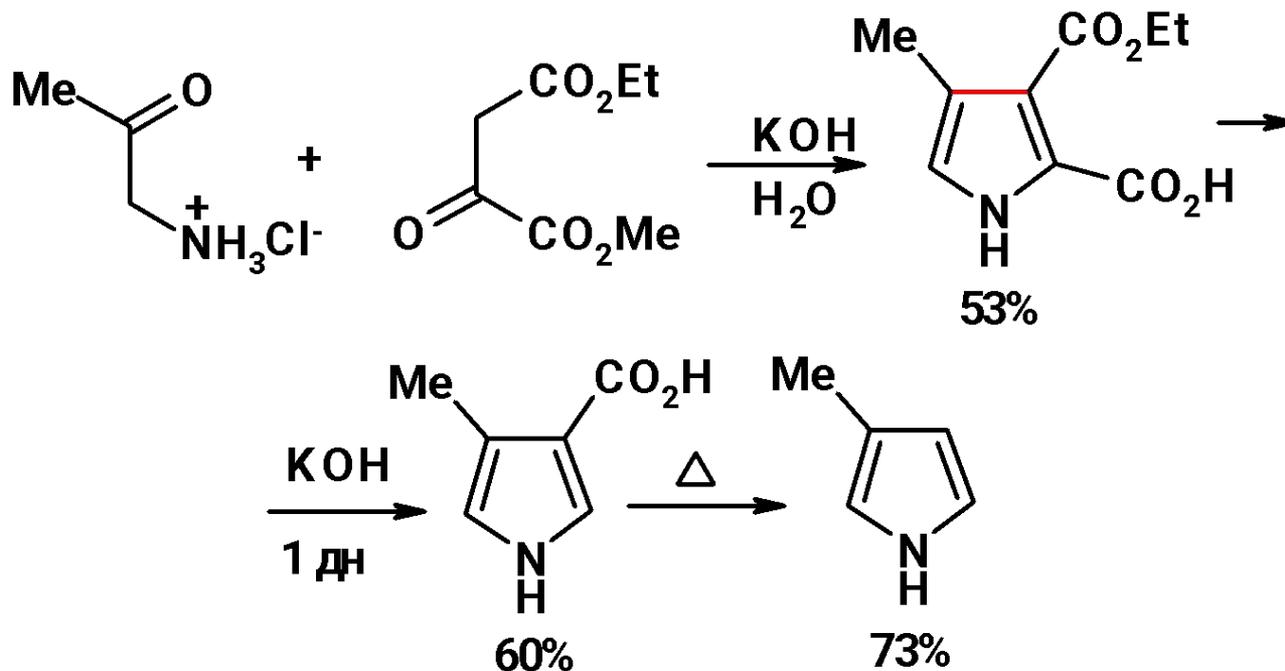
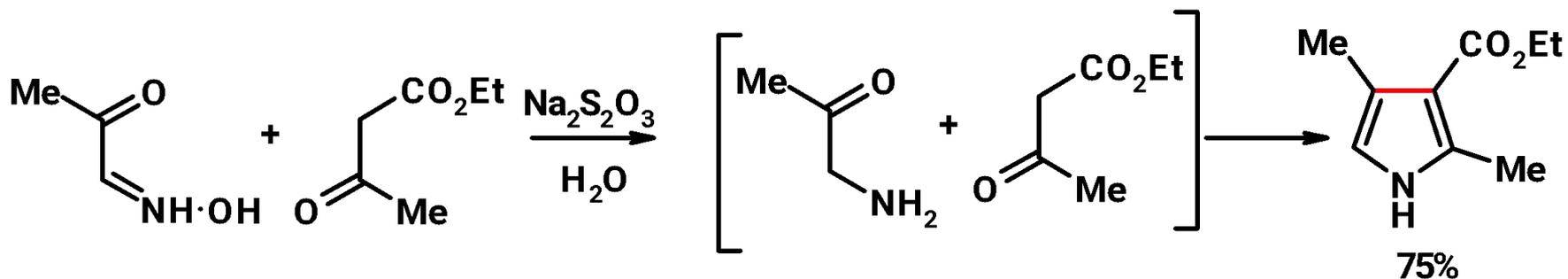


Синтезы с образованием связи C₍₃₎-C₍₄₎

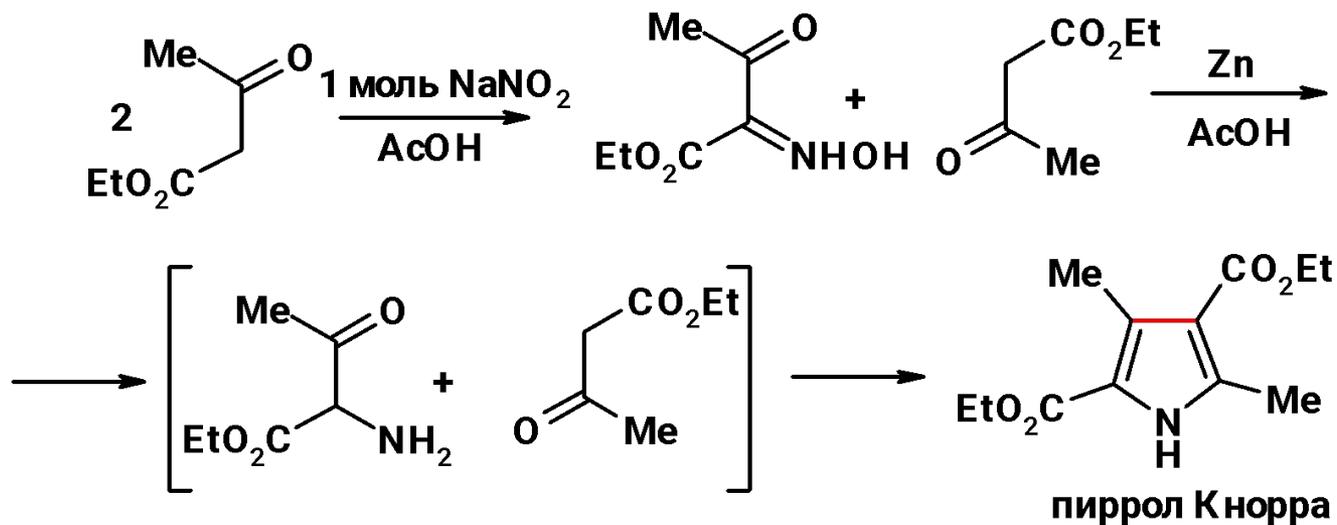
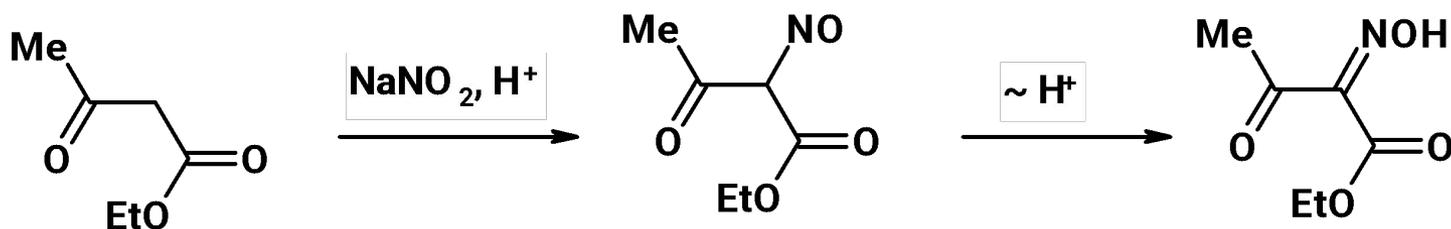


Двухкомпонентный синтез пирролов из фрагментов C₍₃₎-C₍₂₎-N (α -аминокетоны) и C₍₄₎-C₍₅₎ (1,3-дикарбонильные соединения). Синтез Кнорра

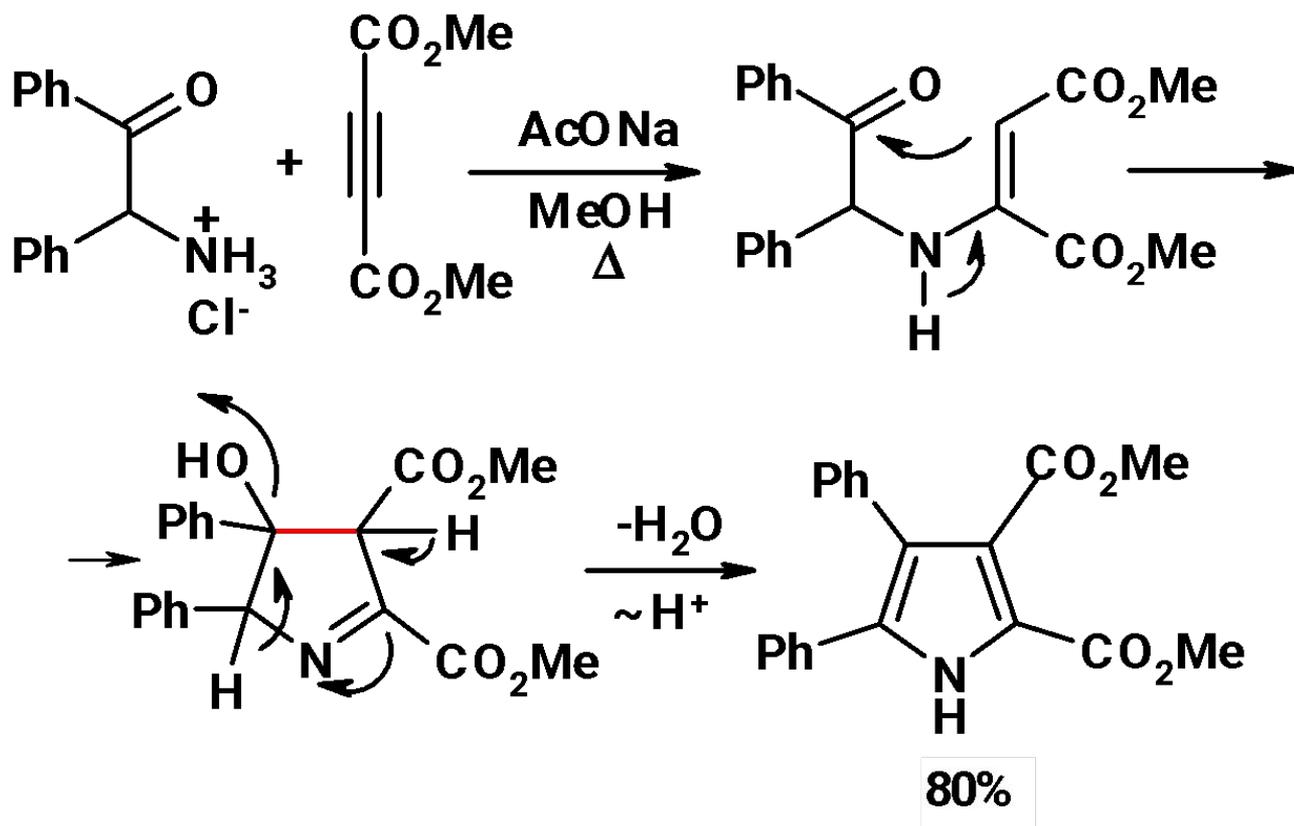


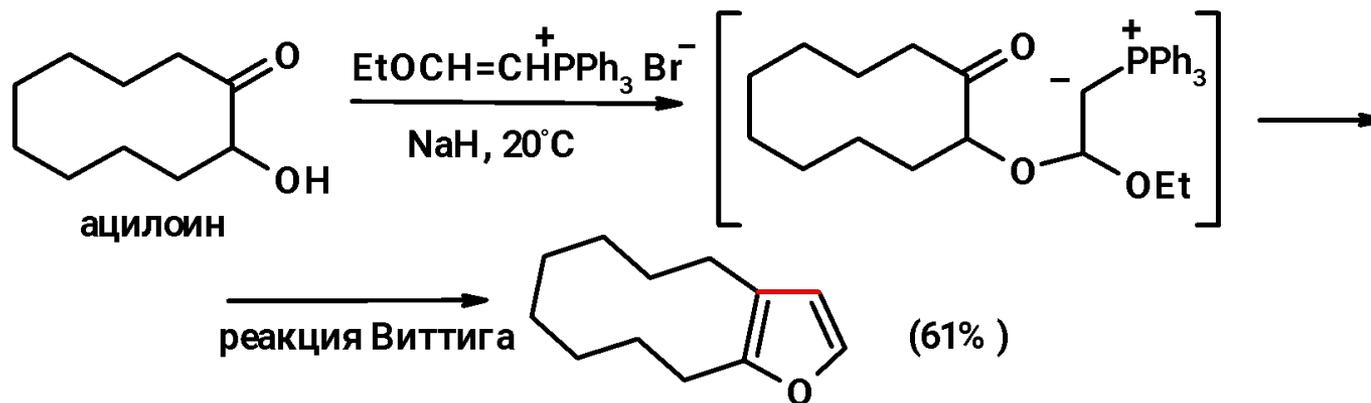
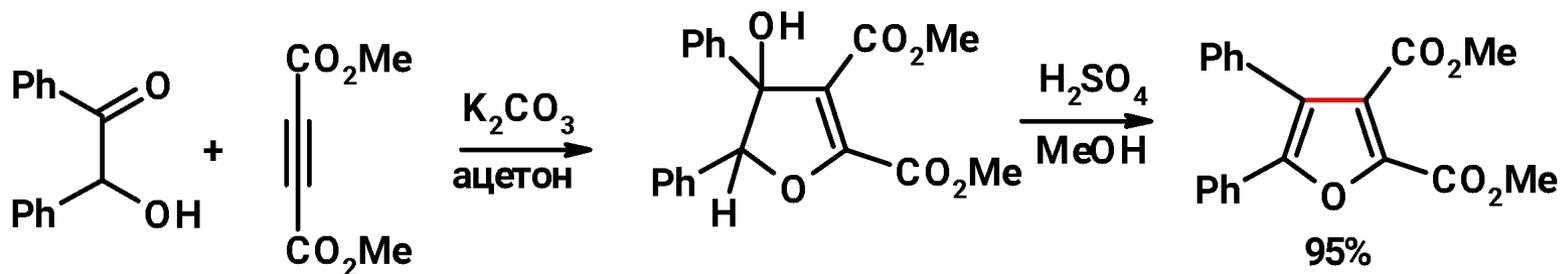


Нитрозирование ацетоуксусного эфира



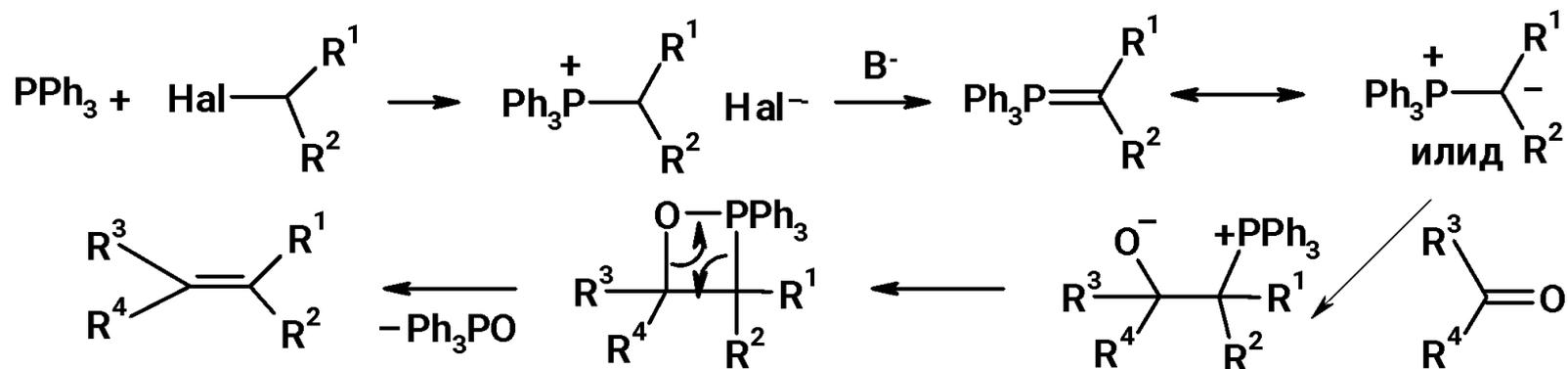
Синтез пирролов и фуранов из ацетилендикарбонового эфира и α -амино- или α -гидроксикарбонильных соединений



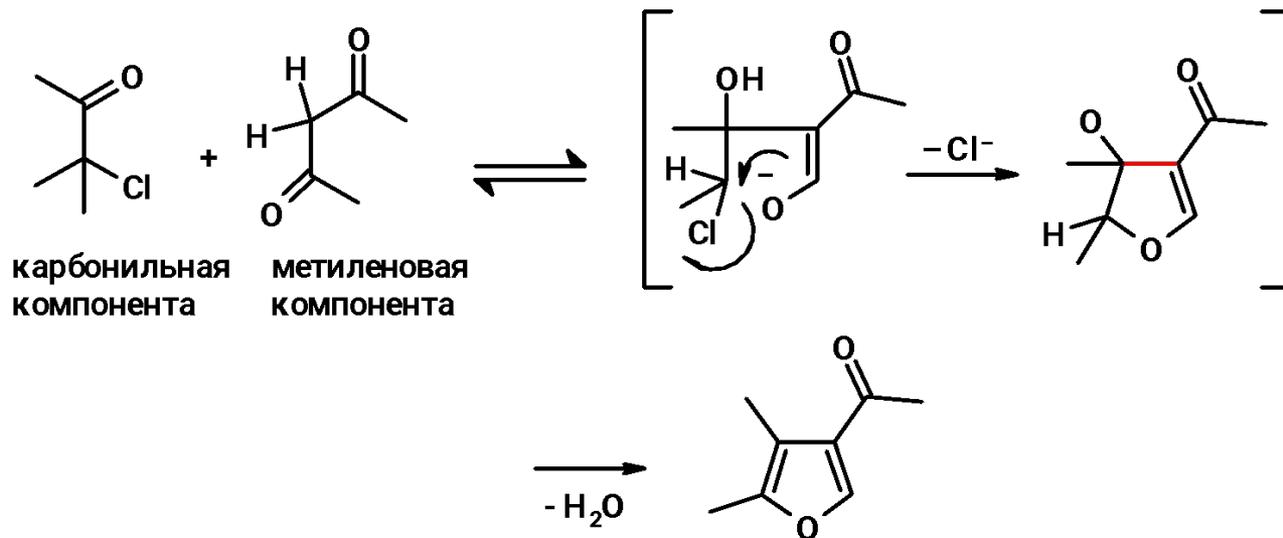
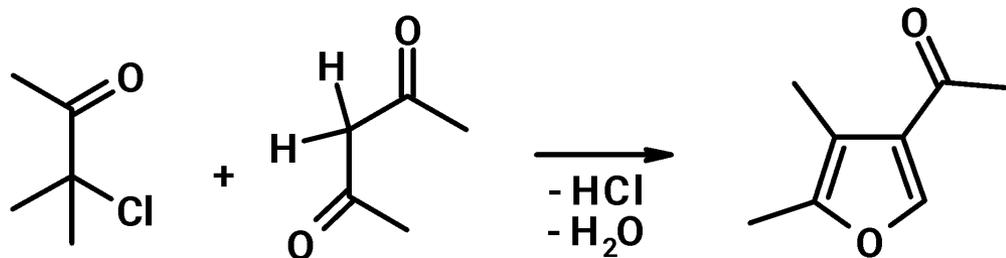


J.Org.Chem., 39, 584 (1974)

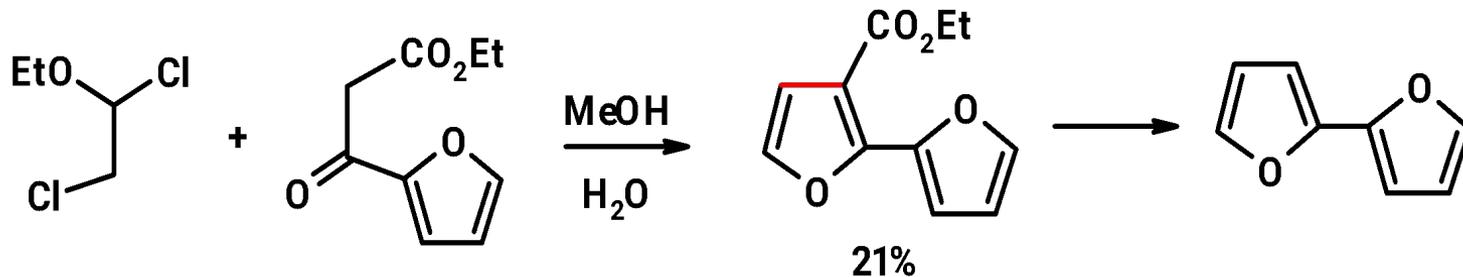
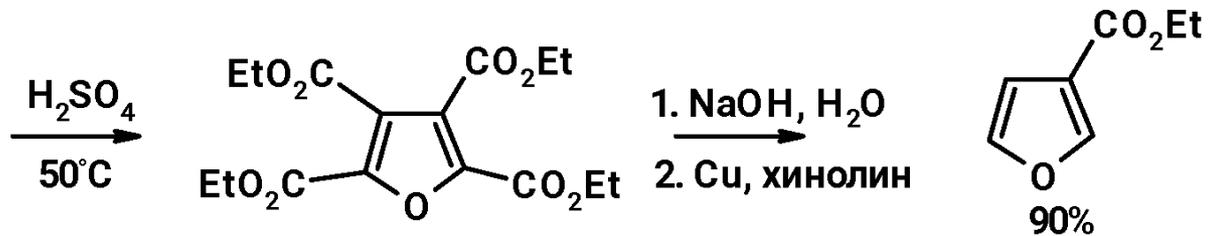
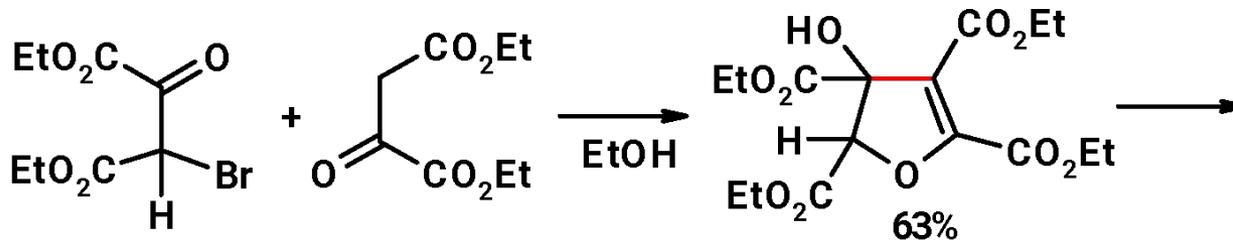
Реакция Виттига

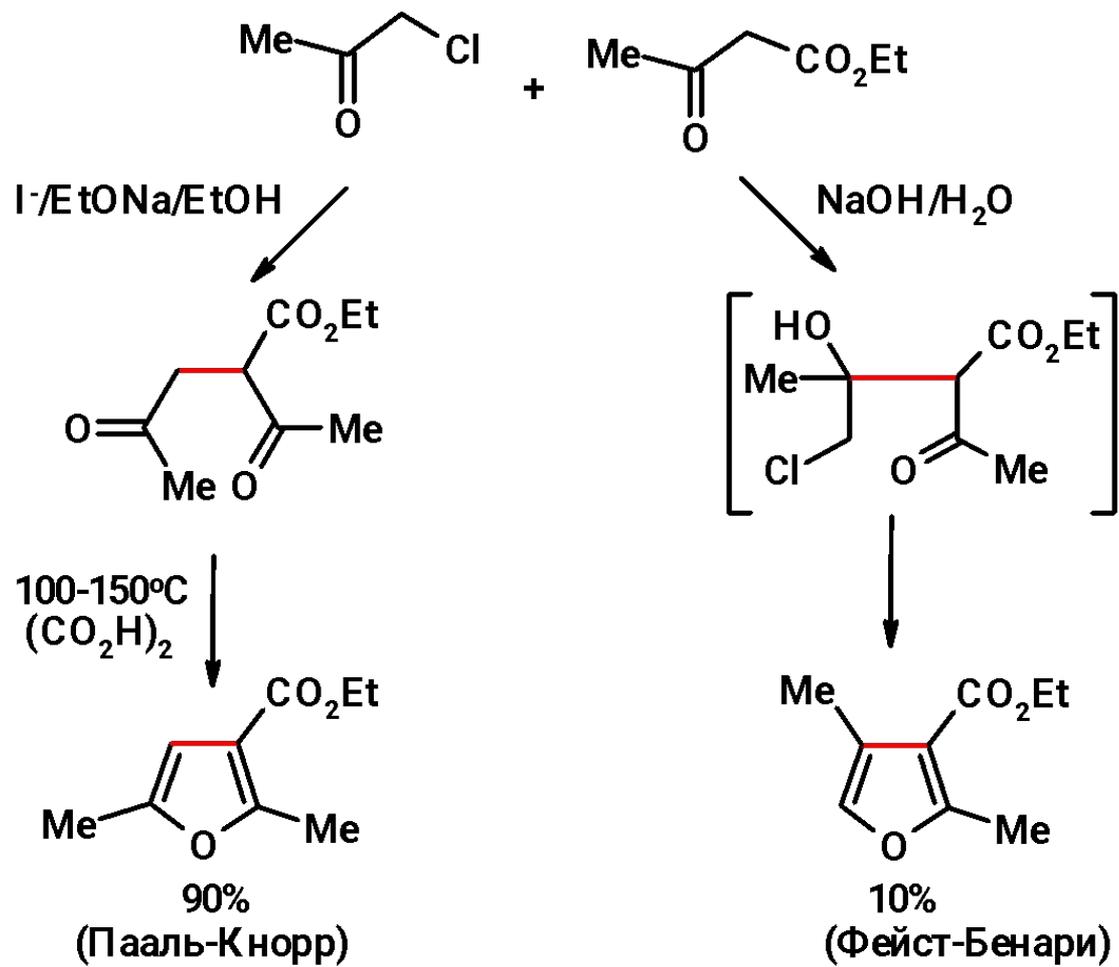


Синтез фуранов по Фейсту-Бенари (из α -хлоркарбонильных и 1,3-дикарбонильных соединений)

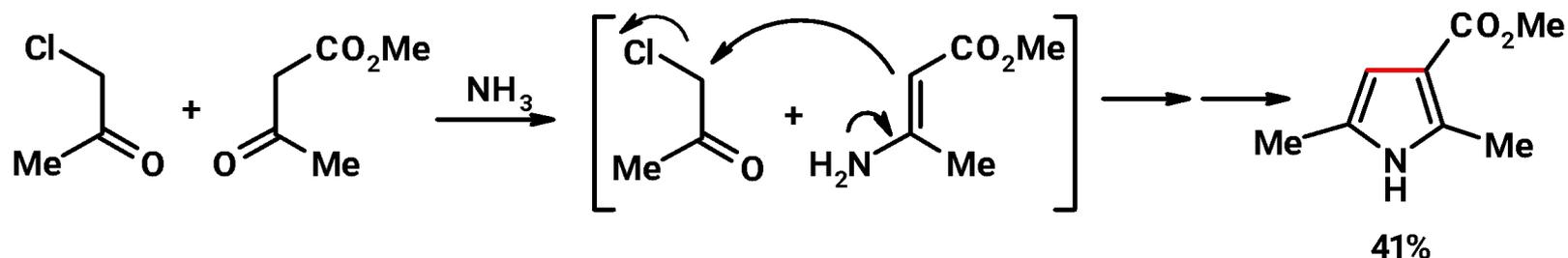


Выделение интермедиата

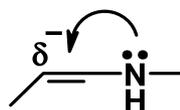




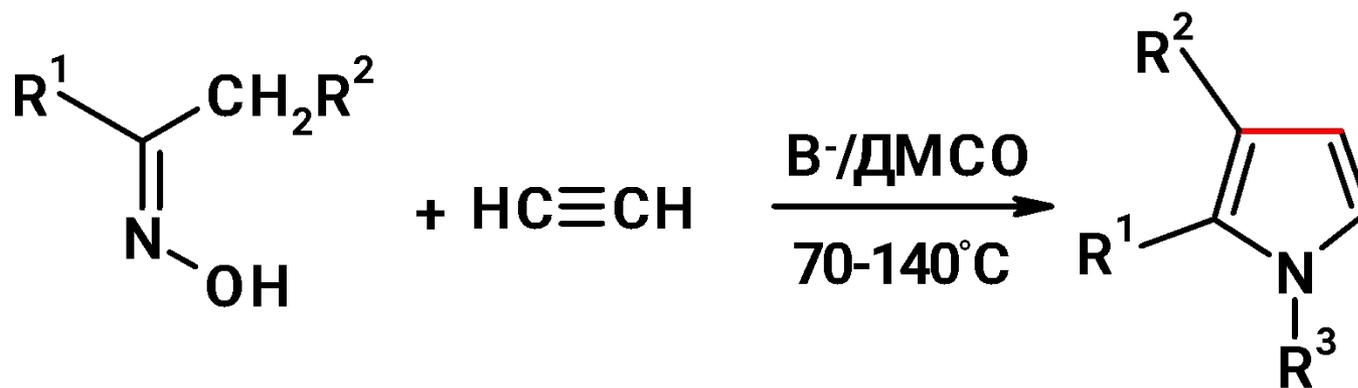
Синтез пирролов по Ганчу (из α -хлоркарбонильных соединений и 1,3-дикарбонильных соединений в присутствии аммиака). Другая ориентация циклоприсоединения



Распределение электронной плотности в енаминах

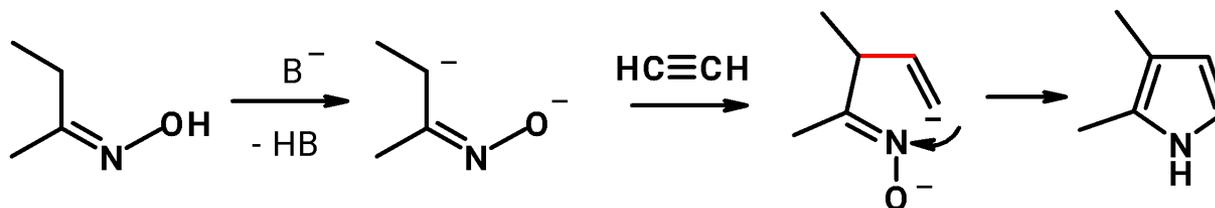


Синтез пирролов из кетоксимов и ацетилена
(реакция Трофимова)

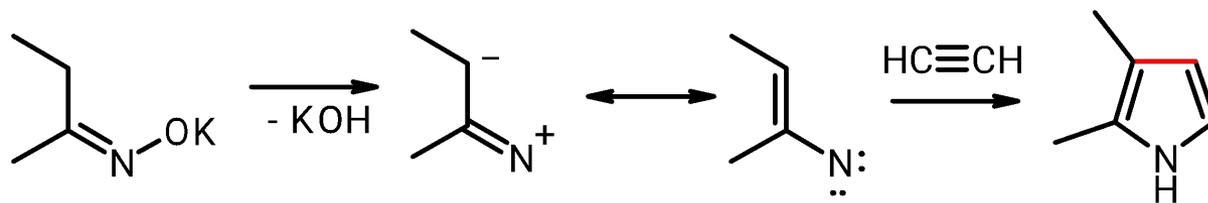


$B = MOH, MOR, Alk_4N^+$; $M = Na, Li, Cs$; $R^3 = H, CH=CH_2$

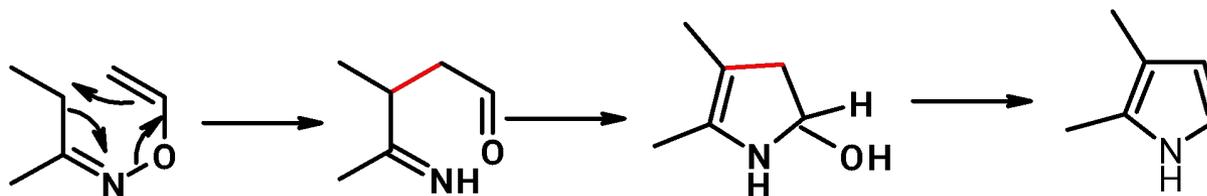
1. Нуклеофильная атака ацетилена анионом кетоксима:

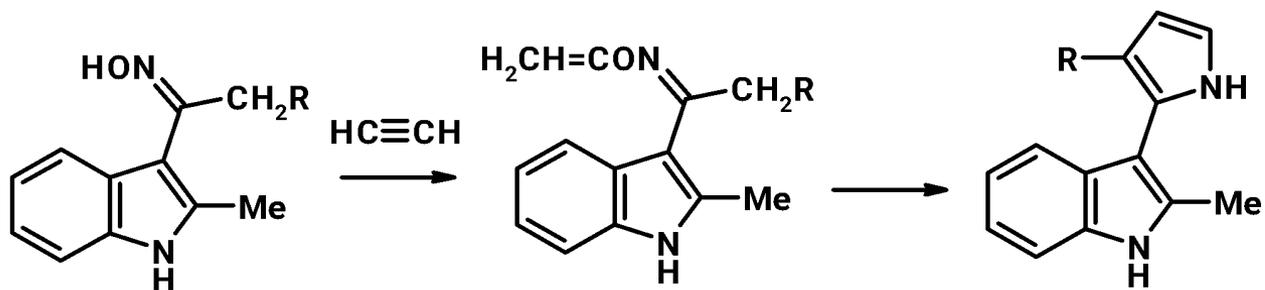


2. Дегидратация кетоксима и присоединение 1,3-диполя (или отвечающего ему винилнитрена) к ацетилену

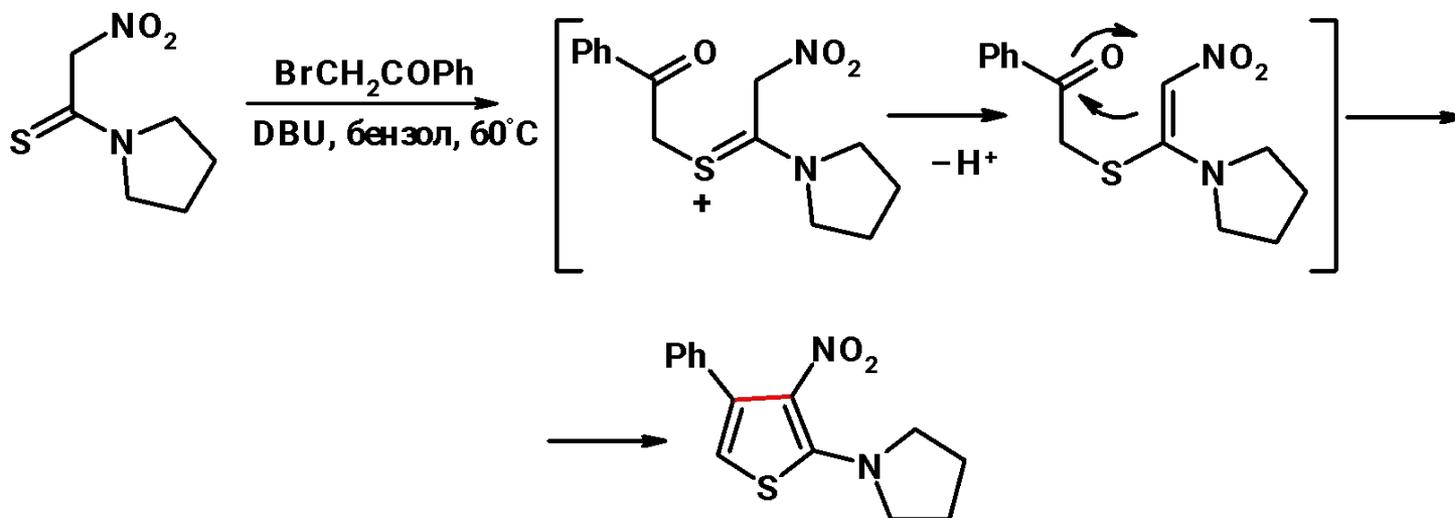


3. [3.3]-Сигматропный сдвиг в промежуточных O-винилкетоксимах



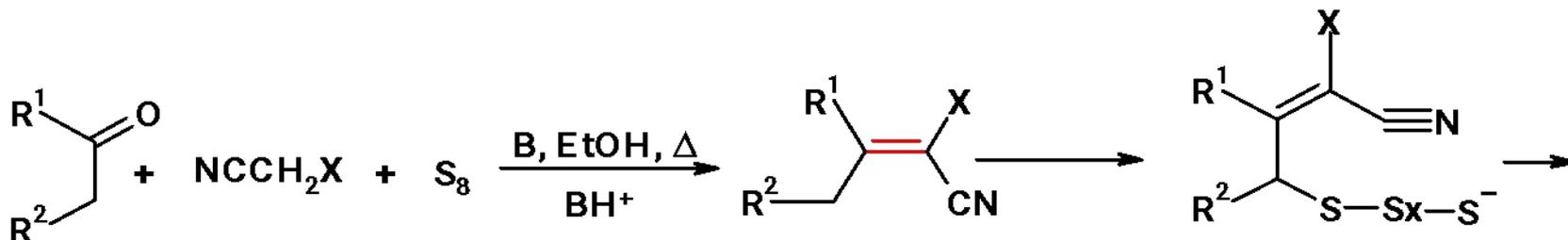


Синтез тиофенов из нитроацетамидов

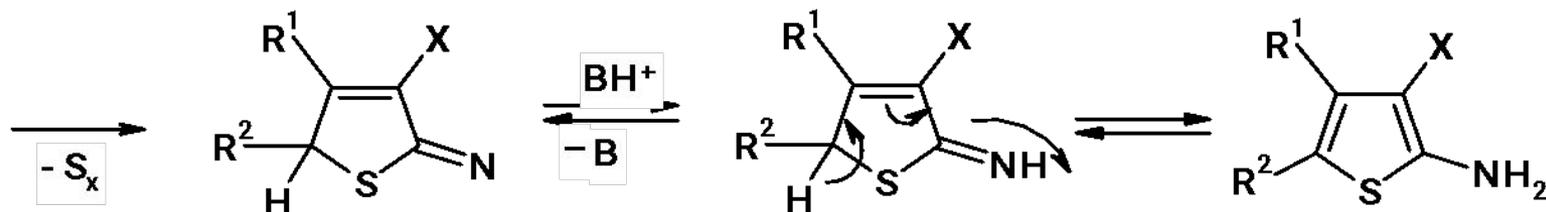


Heterocycles, 37, 347 (1994)

Мультикомпонентный синтез аминотиофенов (реакция Гевальда)



Реакция Кновенагеля - катализируемая основаниями конденсация карбонильных соединений с активными метиленовыми соединениями



$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}, \text{cycloalkyl}$

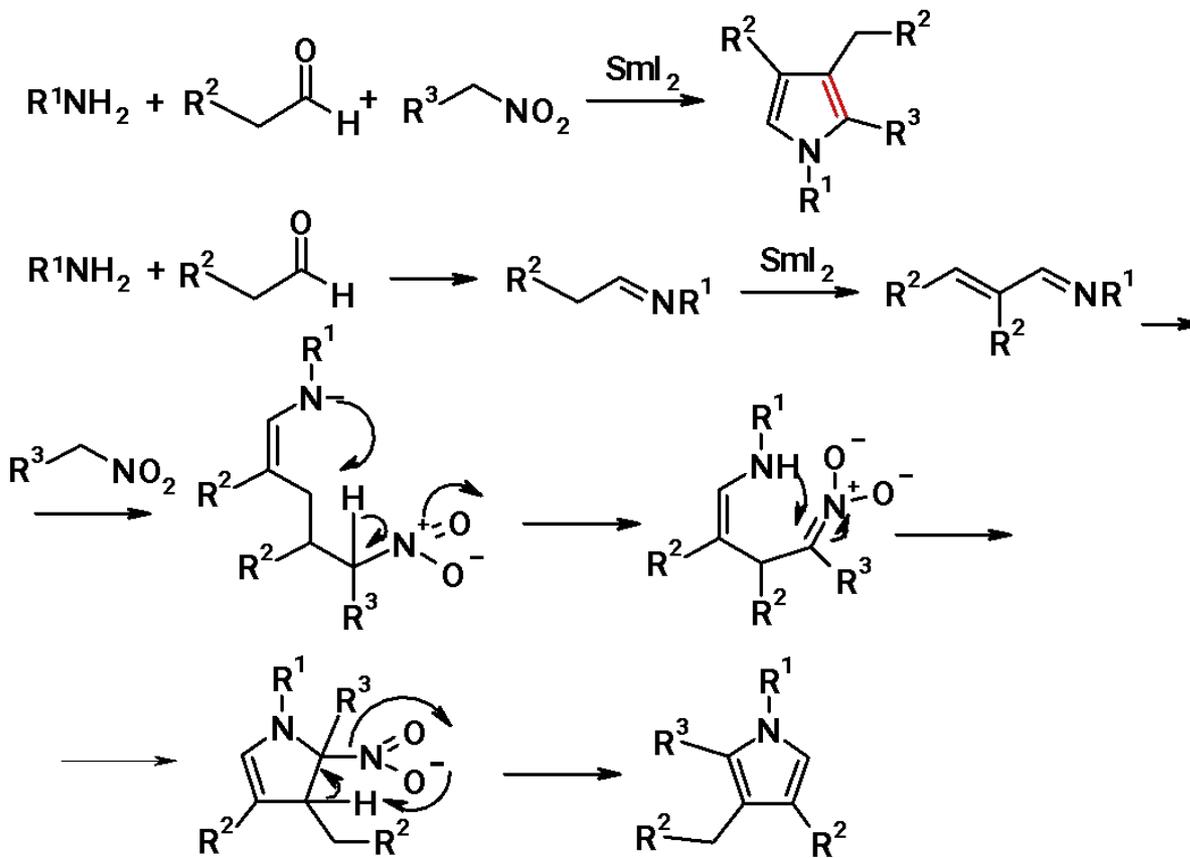
$X = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{COPh}, \text{COHet}, \text{CONH}_2, \text{CSNH}_2$

$B = \text{морфолин}, \text{пиперидин}, \text{Et}_3\text{N}$

Chem. Ber., 99, 94 (1966)

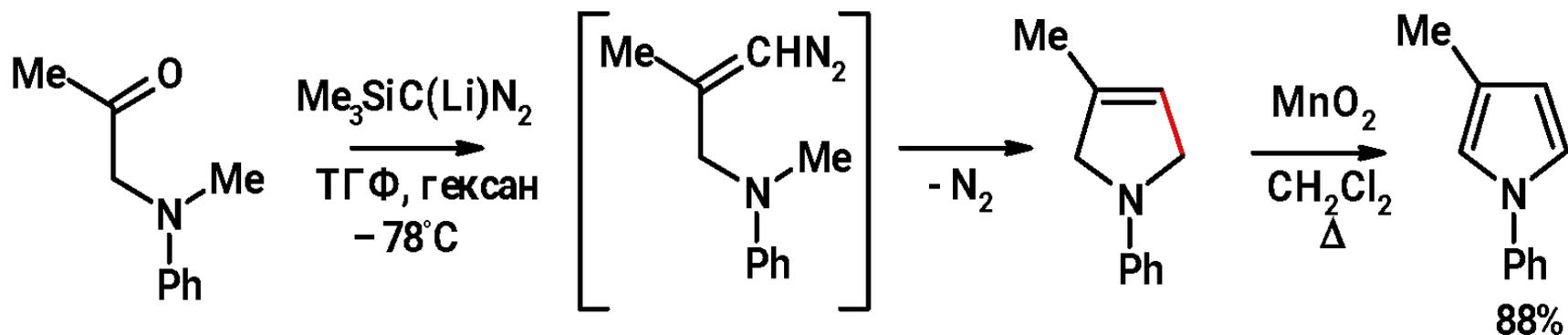
Образование связи C₍₂₎-C₍₃₎

Синтез пирролов из альдегидов, аминов и нитроалканов



J.Org.Chem., 63, 6234 (1998)

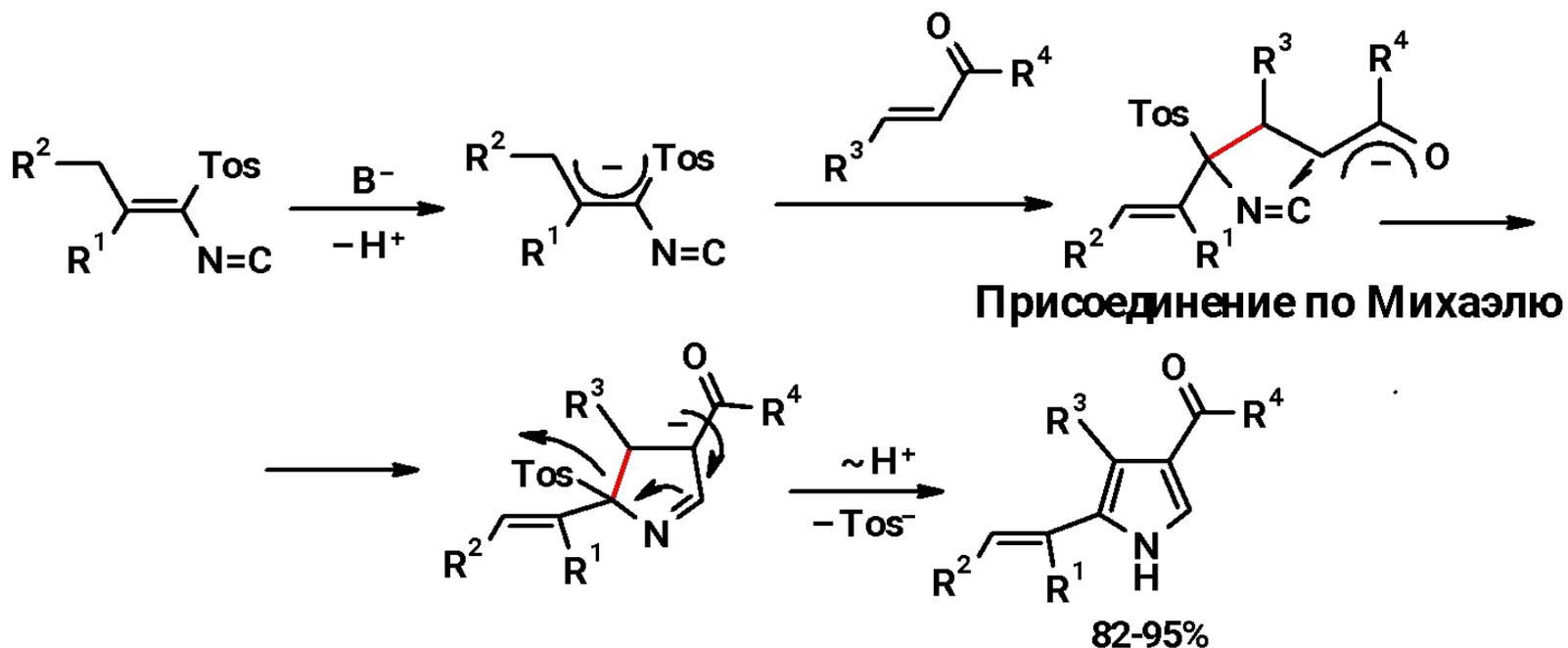
Синтез пирролов из 2-аминокетонов через промежуточное образование карбенов



Heterocycles, 42, 75 (1996)

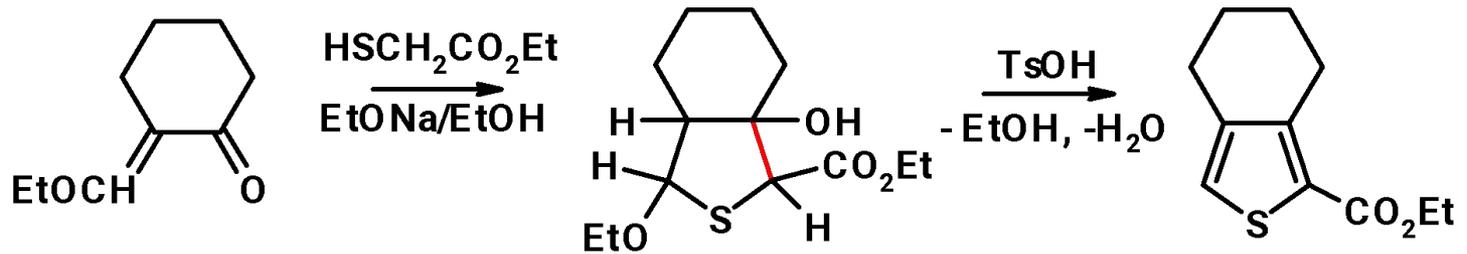
$\text{Me}_3\text{SiC(Li)N}_2$ – литий триметилсилилазидометан

Взаимодействие ацилиевых анионов, генерируемых из 1-тозилалкенилизоцианатов, с акцепторами Михаэля

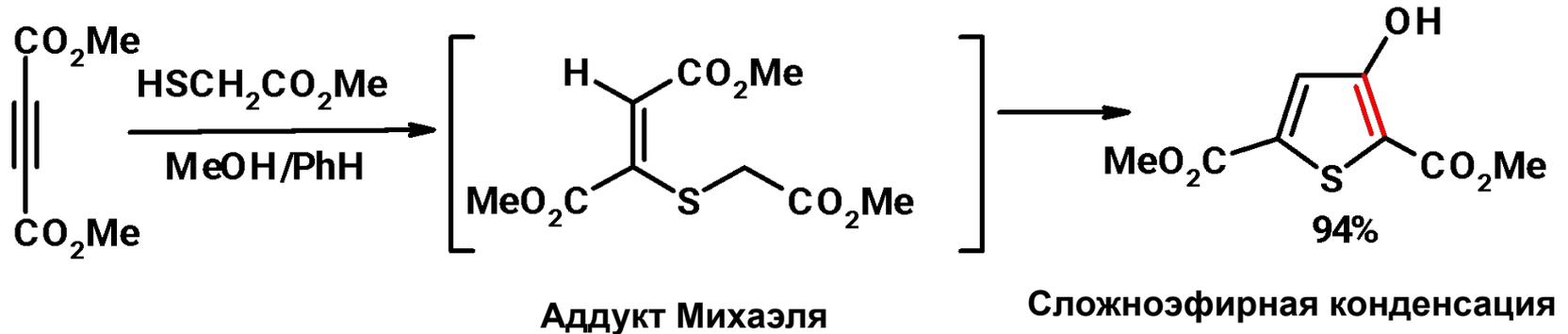


J. Org. Chem., **51**, 4131 (1986)

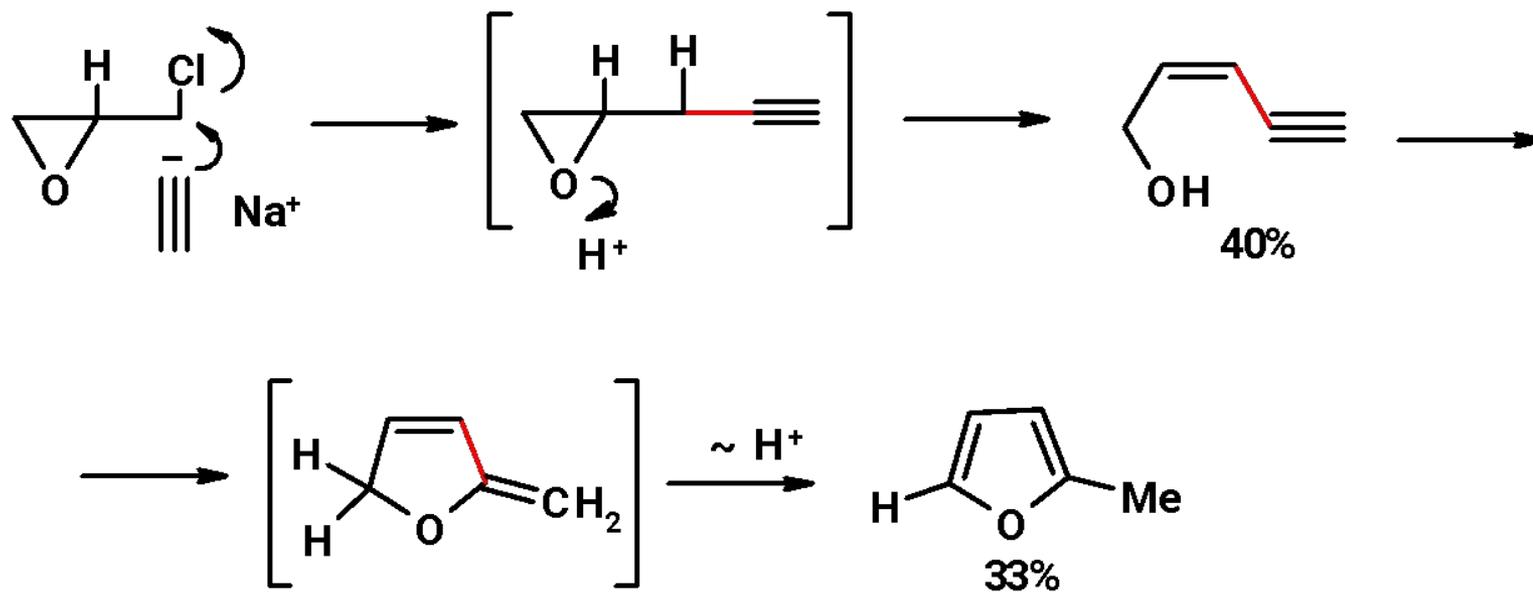
Синтез тиофенов из бифункциональных реагентов и меркаптоацетатов



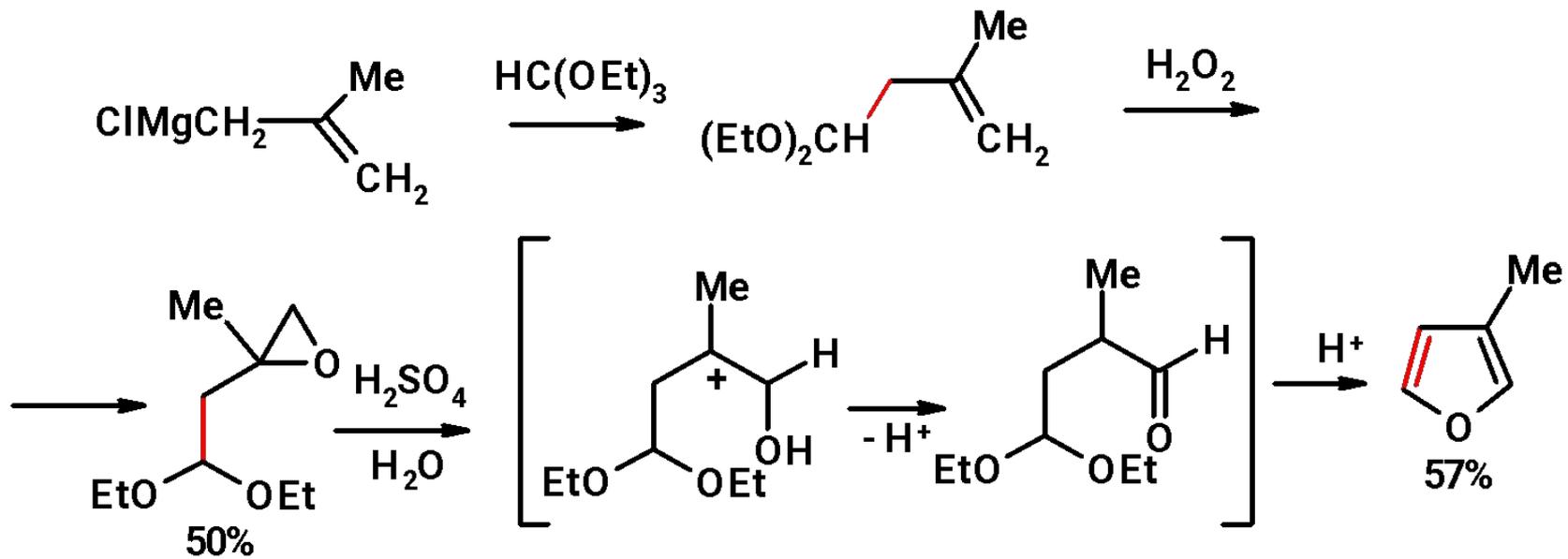
Синтез тиофенов из бифункциональных реагентов и меркаптоацетатов



Синтез фуранов из хлорметилоксиранов и ацетилен



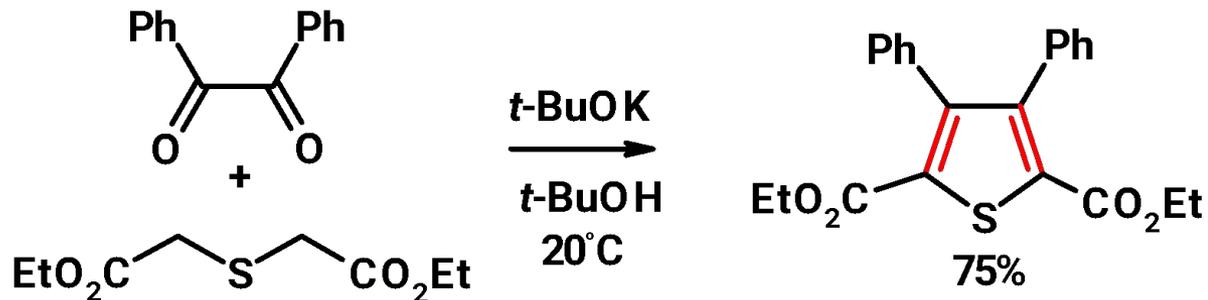
Синтез фуранов из аллилмагнигалоенидов и ортоэфиров



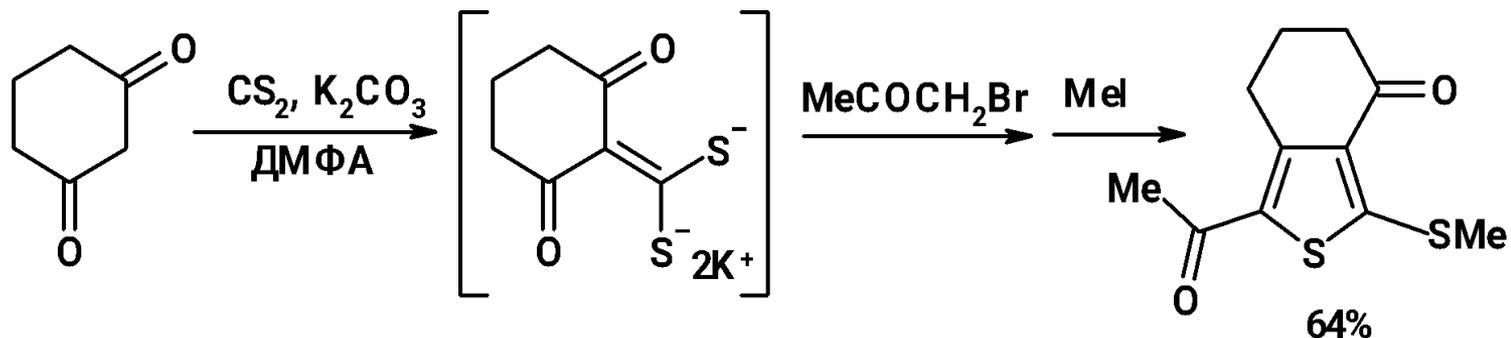
Джоуль, Смит, стр. 263

Образование связей C₍₂₎-C₍₃₎ + C₍₄₎-C₍₅₎

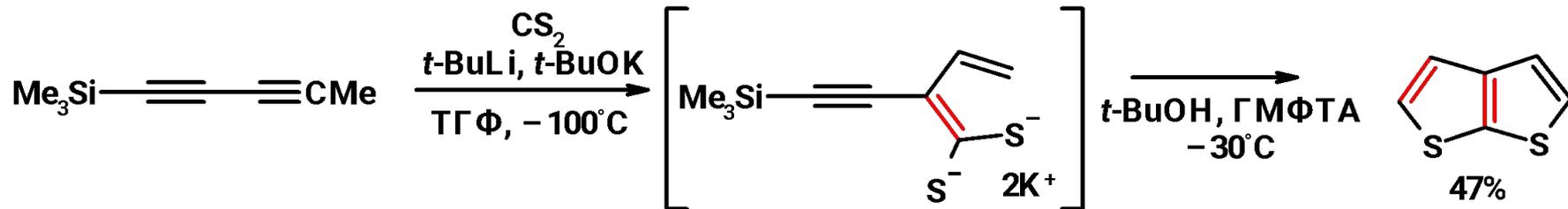
Синтез тиофенов из 1,2-дикарбонильных соединений и диэтилтиадиацетата (Метод Хинсберга)



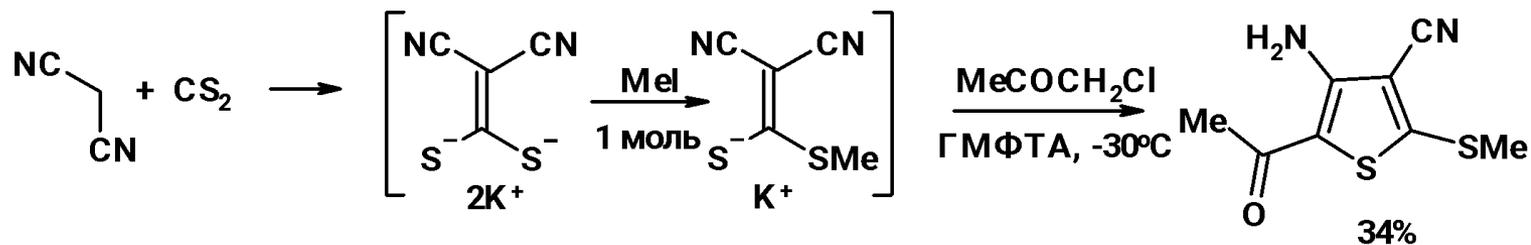
Синтезы тиофенов с применением сероуглерода



Synt. Commun., 2449 (1995)

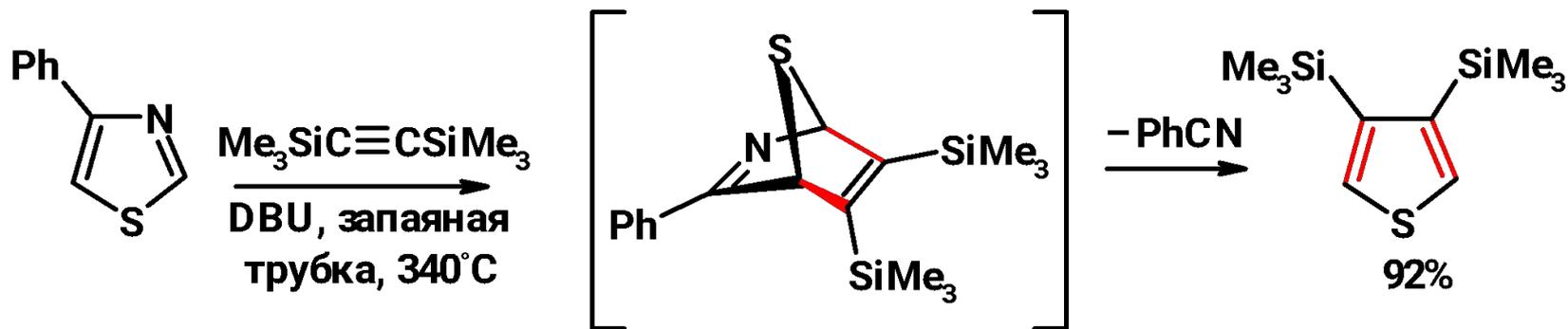


Bull. Chem. Soc. Japan, 66, 2033 (1993)



Heterocycles, 45, 493 (1997)

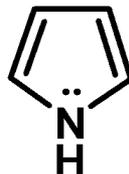
Синтез тиофенов из тиазолов



J. Org. Chem., **62**, 1940 (1997)

Химические свойства пятичленных гетероциклов

6π-электронные π-избыточные гетероциклы

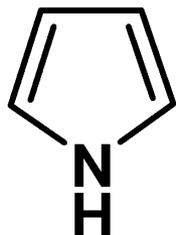


← рост ароматичности

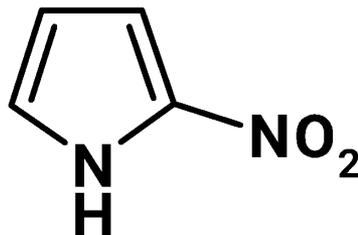
→ увеличение диеновых свойств

Электрострицательности элементов: S 2.4; N 3.1; O 3.5

Химические свойства пиррола

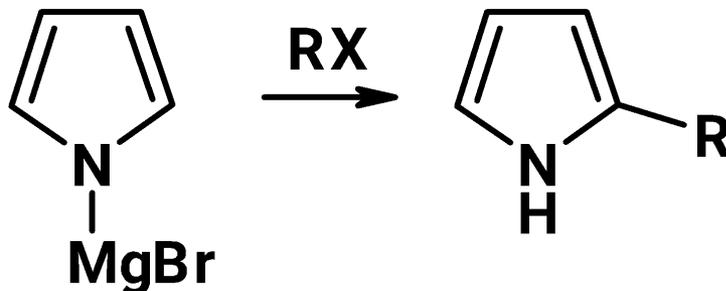


$pK_a=17.5$

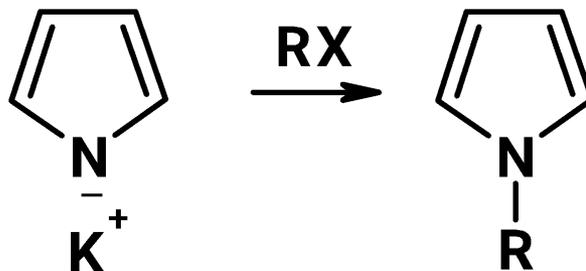


$pK_a=10.6$

Ковалентные соли

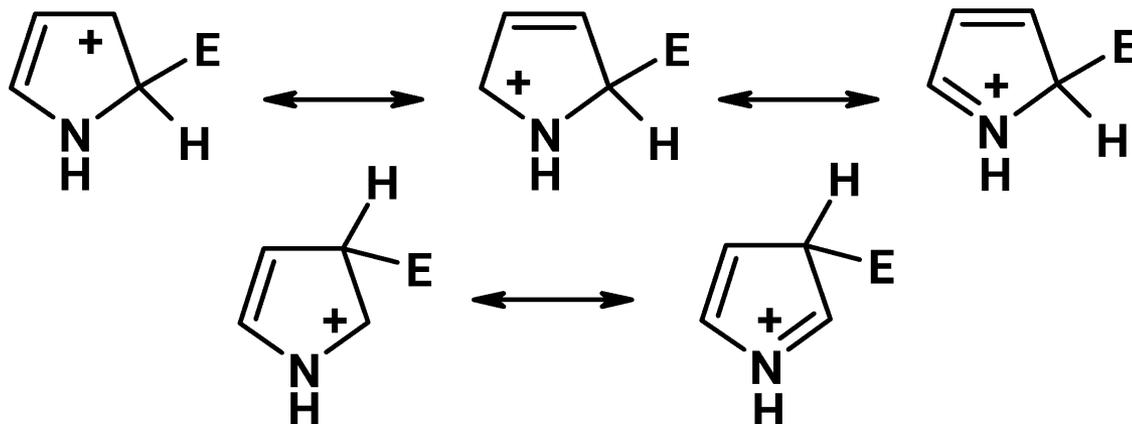


Ионные соли

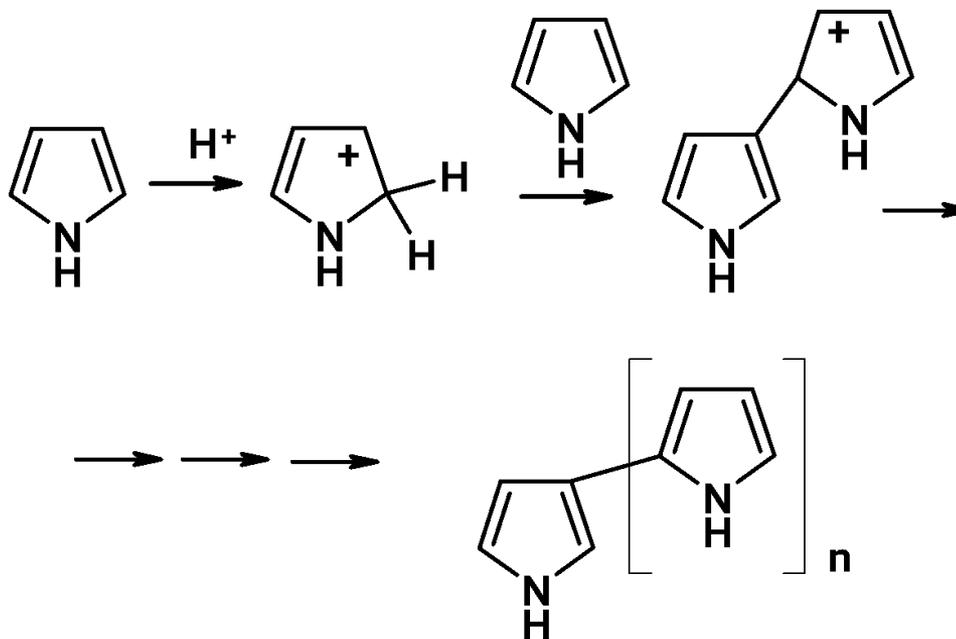


$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{X} = \text{SO}_3\text{H}, \text{SiMe}_3$

Электрофильное замещение по атомам углерода



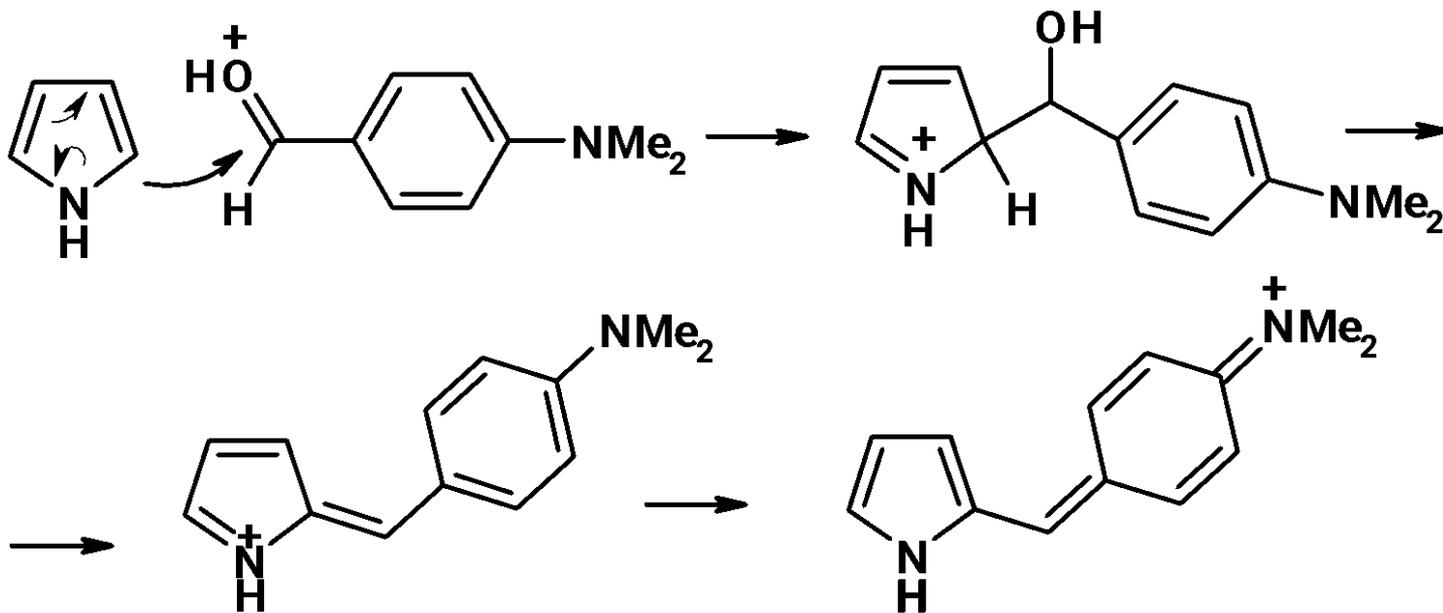
Причина ацидофобности пиррола



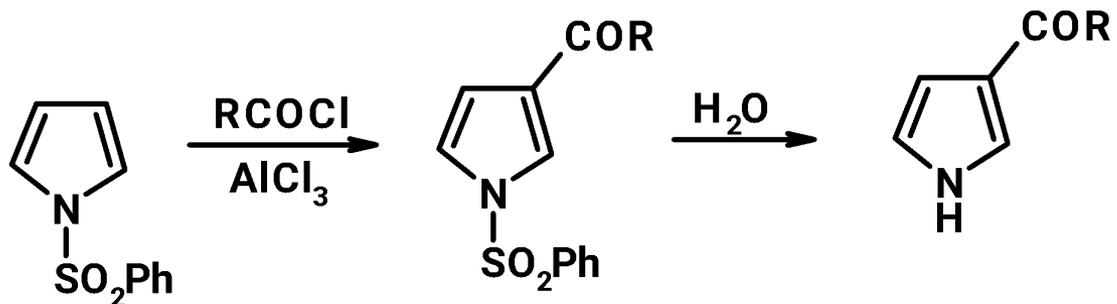
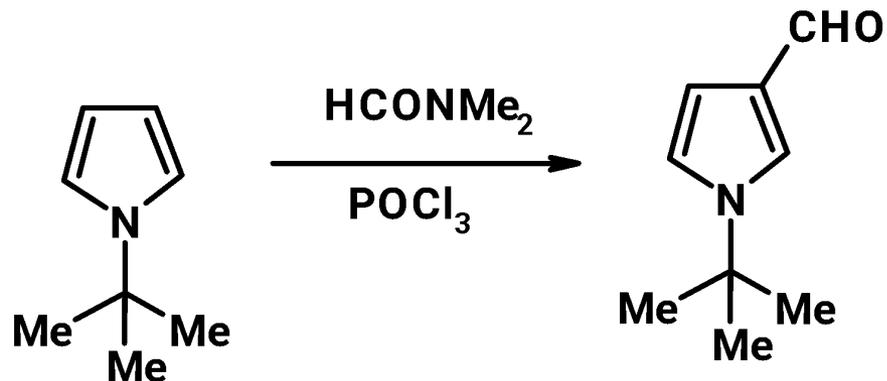
Вводимая функциональная группа	Условия и реагенты	Продукты замещения		
		2-	3-	2,5-
NO_2	$\text{HNO}_3, \text{Ac}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}$	+	+	*
Cl	$\text{SOCl}_2, \text{эфир}$	+		+
Br	NBS	+		
CHO	$\text{Me}_2\text{NCHO}, \text{POCl}_3$	+		
COMe	1. $\text{MeC}\equiv\text{NH}^+ \text{BF}_4^-$ 2. H_2O	+		
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	+		+
CH_2NMe_2	$\text{CH}_2\text{O}, \text{Me}_2\text{NH}, \text{H}^+$	+		
SO_3H	$\text{SO}_3\text{-Py}$	+		
MeS	$\text{MeSCl}, \text{K}_2\text{CO}_3$	+		+
N=NPh	$\text{PhN}_2^+ \text{Cl}^-$	+		

*Соотношение изомеров
14:1

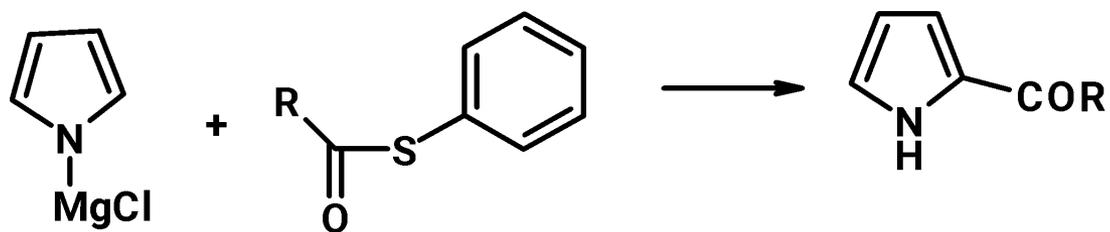
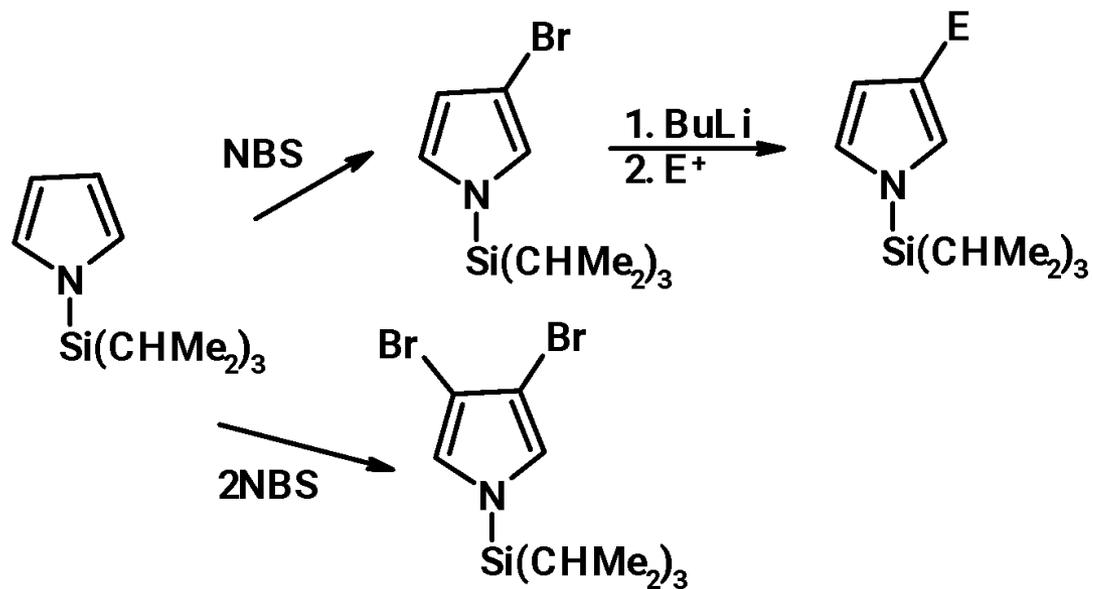
Качественная реакция на пирролы (реактив Эрлиха)



Изменение ориентации электрофильного замещения

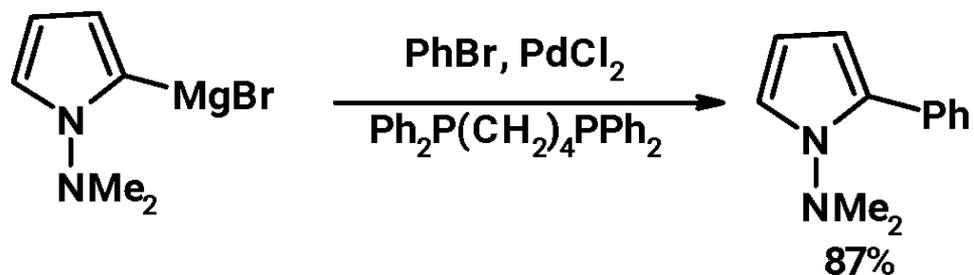
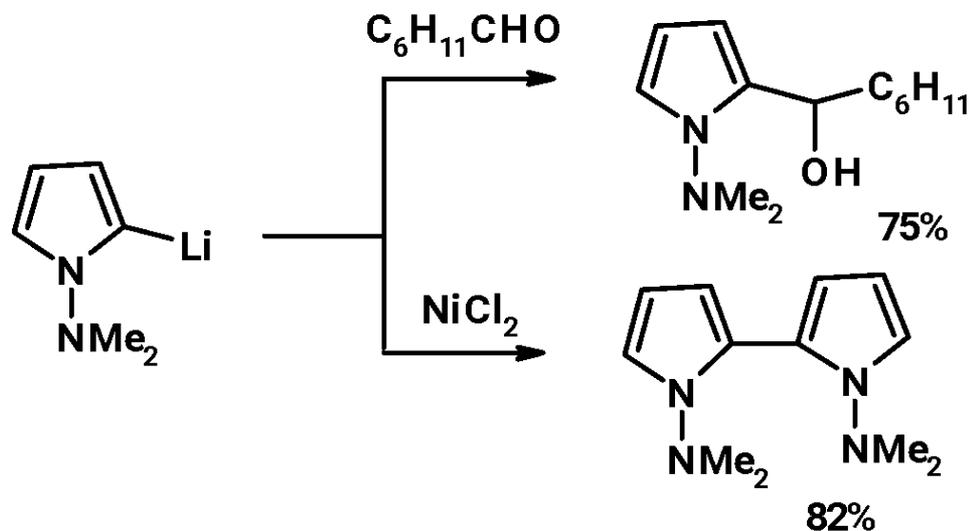


Synthesis, 353 (1985)

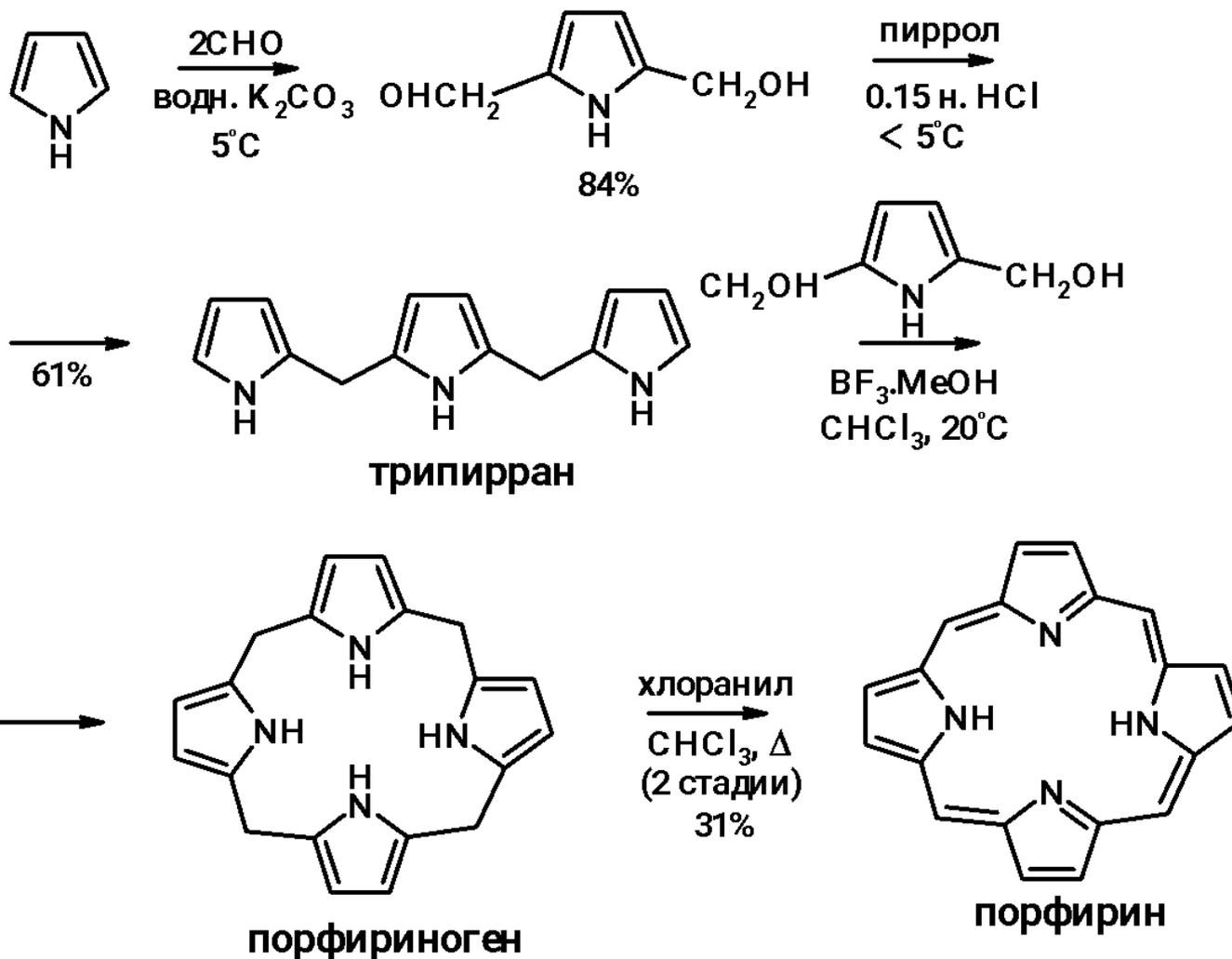


Tetrah.Lett., 22, 4647 (1981)

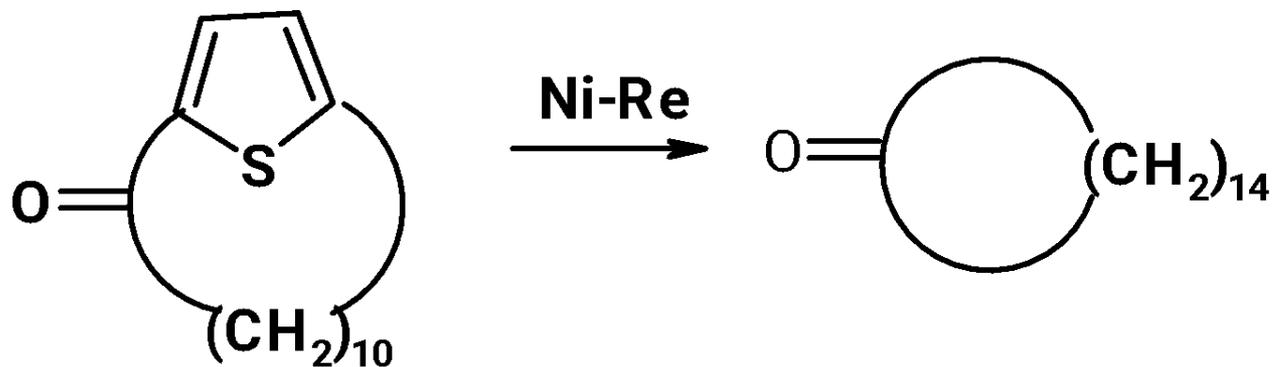
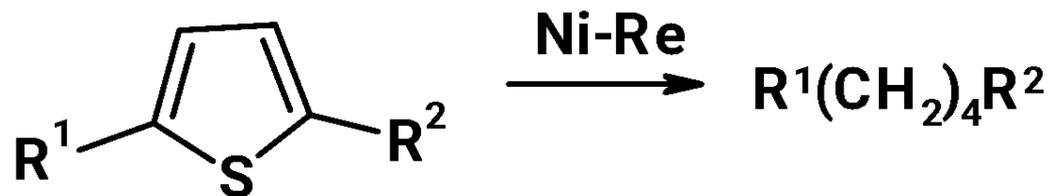
Использование 2-металлированных производных

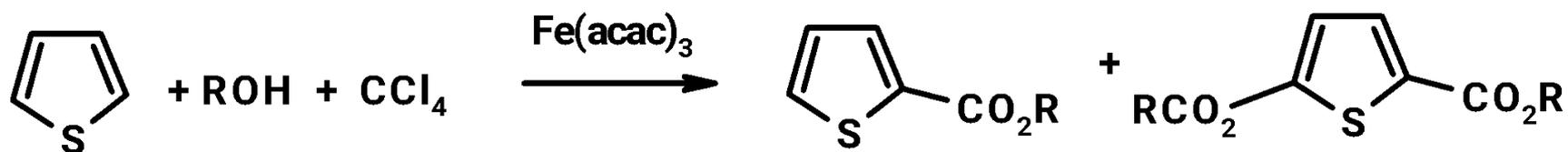


Конденсации с альдегидами



Химические свойства тиофена





R=Et

78%

22%

R=Pr

60%

3%

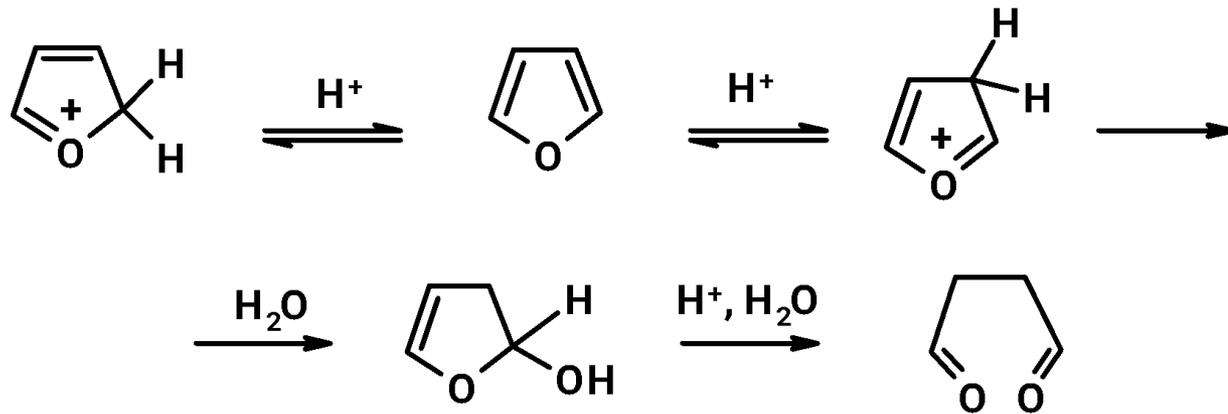
R=*i*-Pr

92%

5%

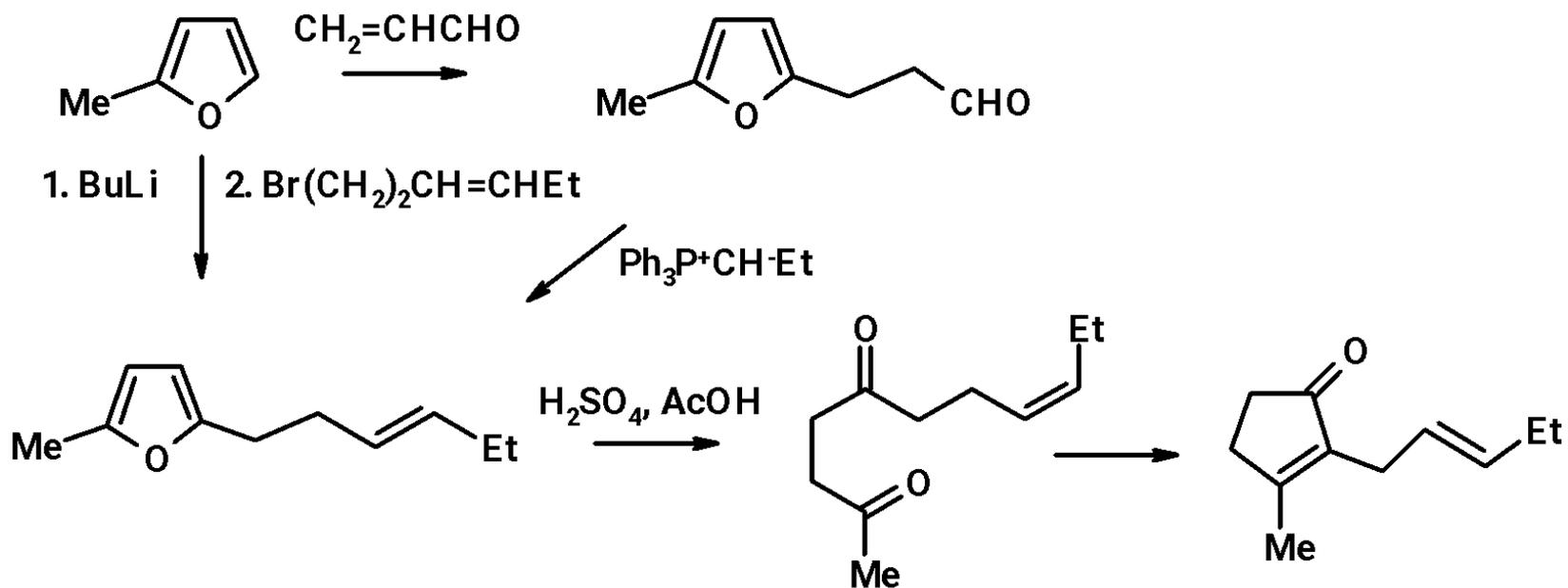
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУРАНОВ

РАСКРЫТИЕ ФУРАНОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

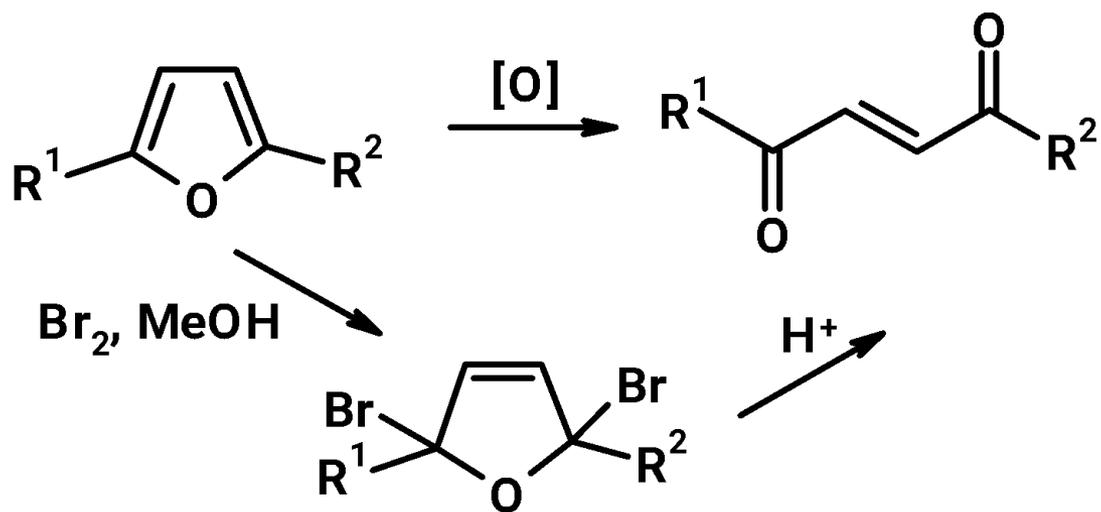


Использование производных фурана в синтетических целях

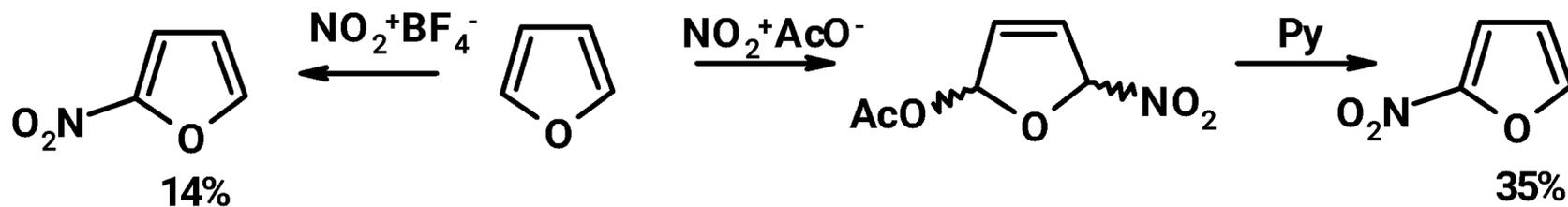
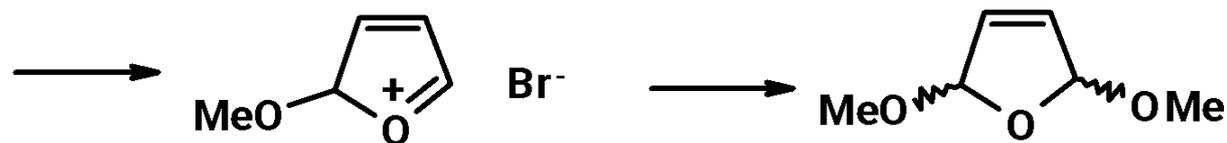
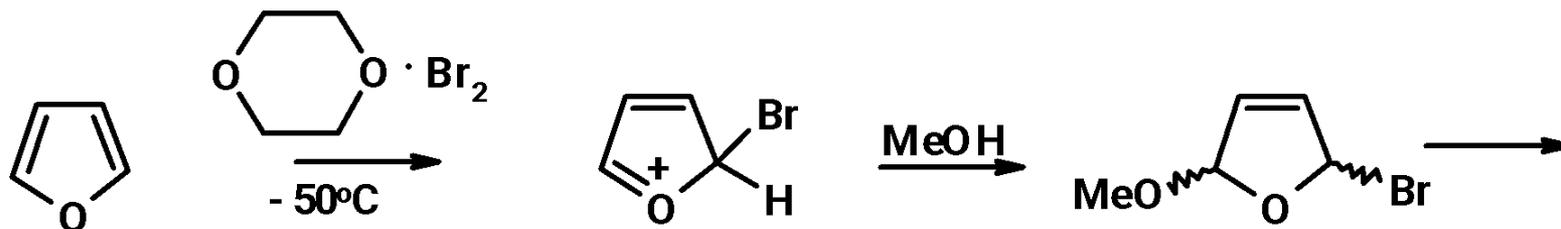
СИНТЕЗ ЦИС-ЖАСМОНА



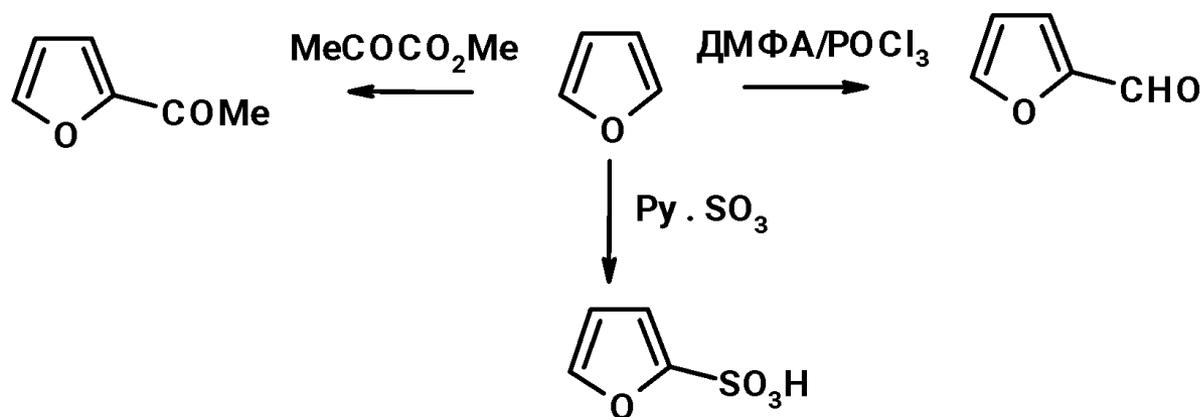
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ФУРАНОВ



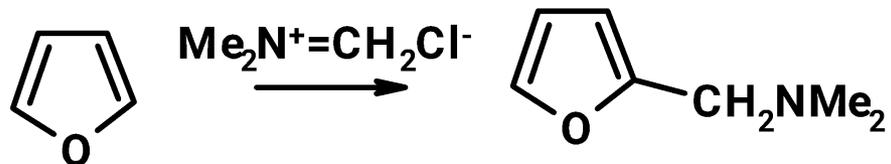
ПРОЦЕССЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ЭЛИМИНИРОВАНИЯ



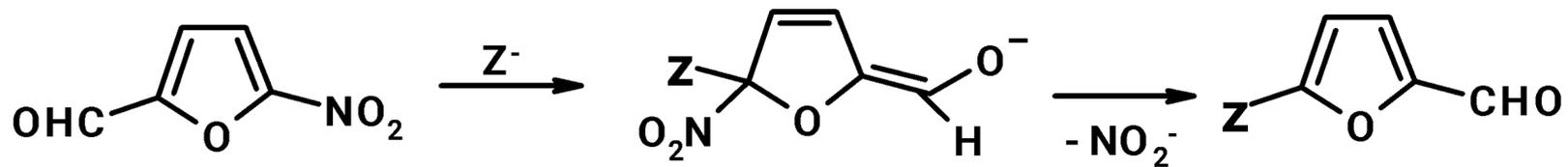
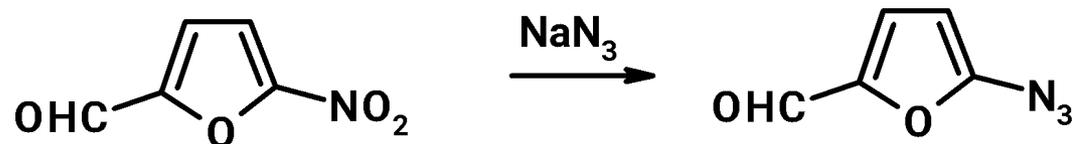
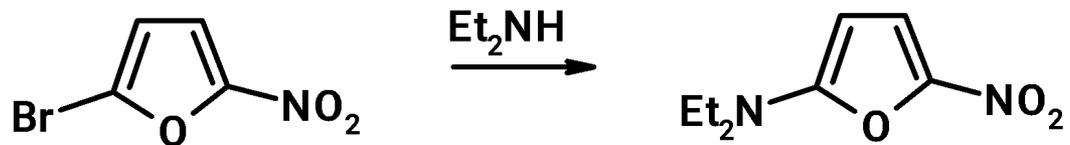
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ



Реакции со слабыми электрофилами не идут (азосочетание), для реализации реакции Манниха необходимо использование иминиевой соли



НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ



ДИЕНОВЫЕ СВОЙСТВА

