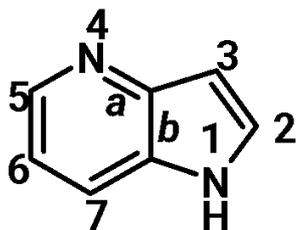
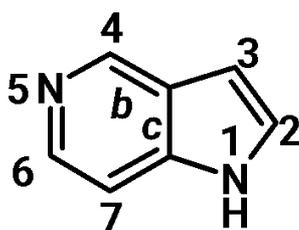


Азаиндолы



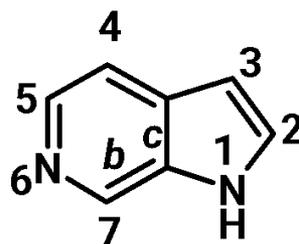
4-азаиндол

пирроло[3,2-*b*]пиридин



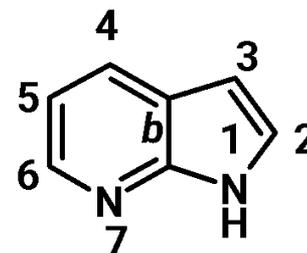
5-азаиндол

пирроло[3,2-*c*]пиридин



6-азаиндол

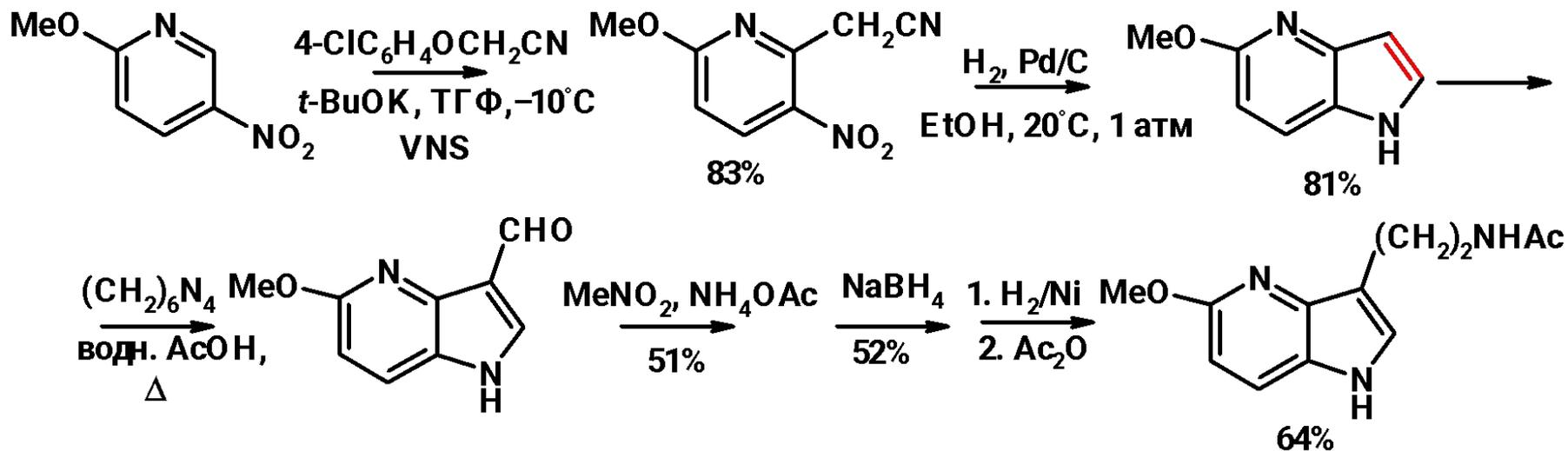
пирроло[2,3-*c*]пиридин



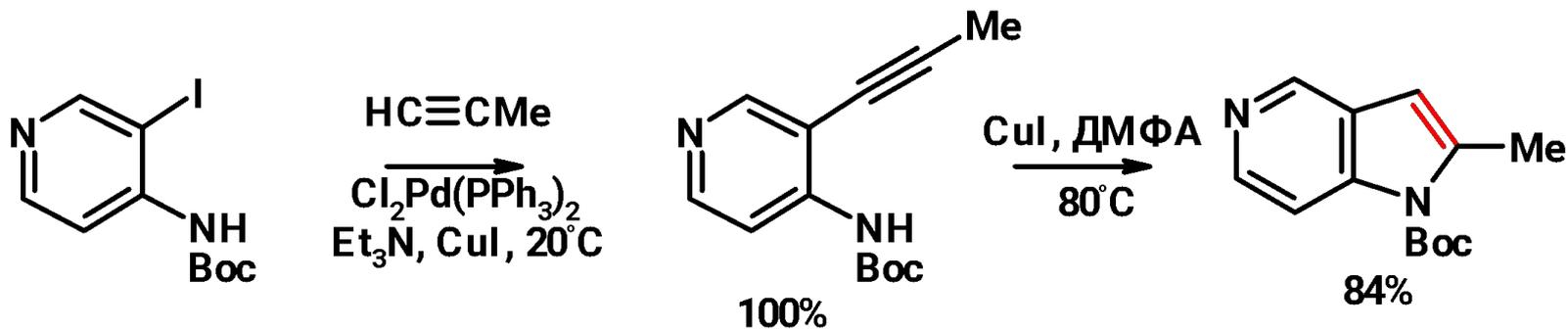
7-азаиндол

пирроло[2,3-*b*]пиридин

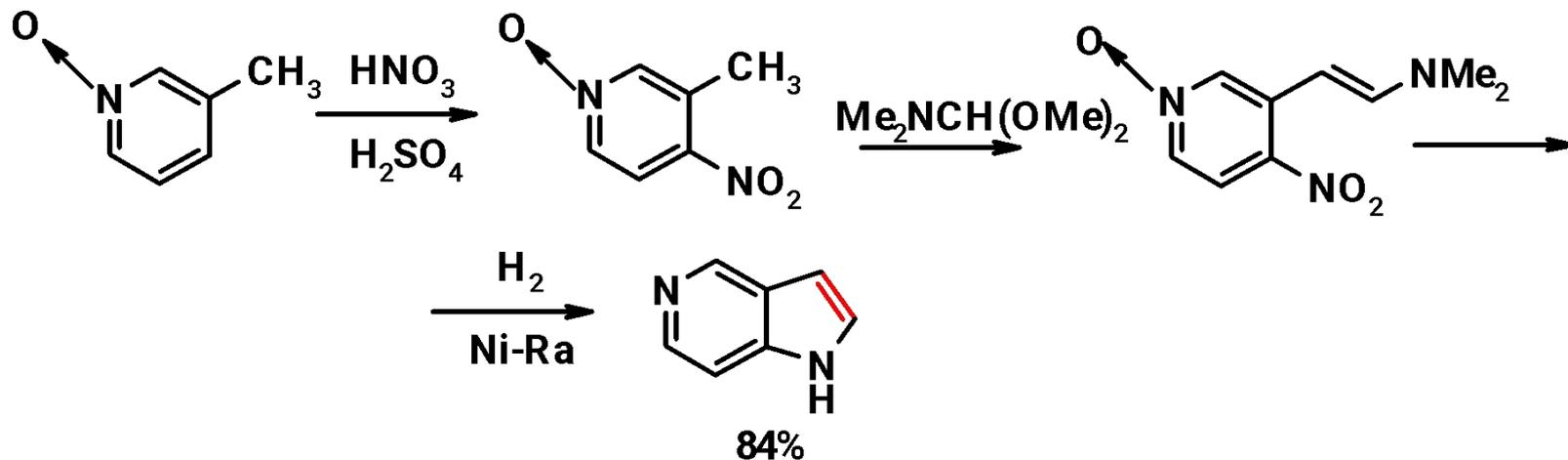
Синтезы азаиндолов



Heterocycles, 50, 1065 (1999)

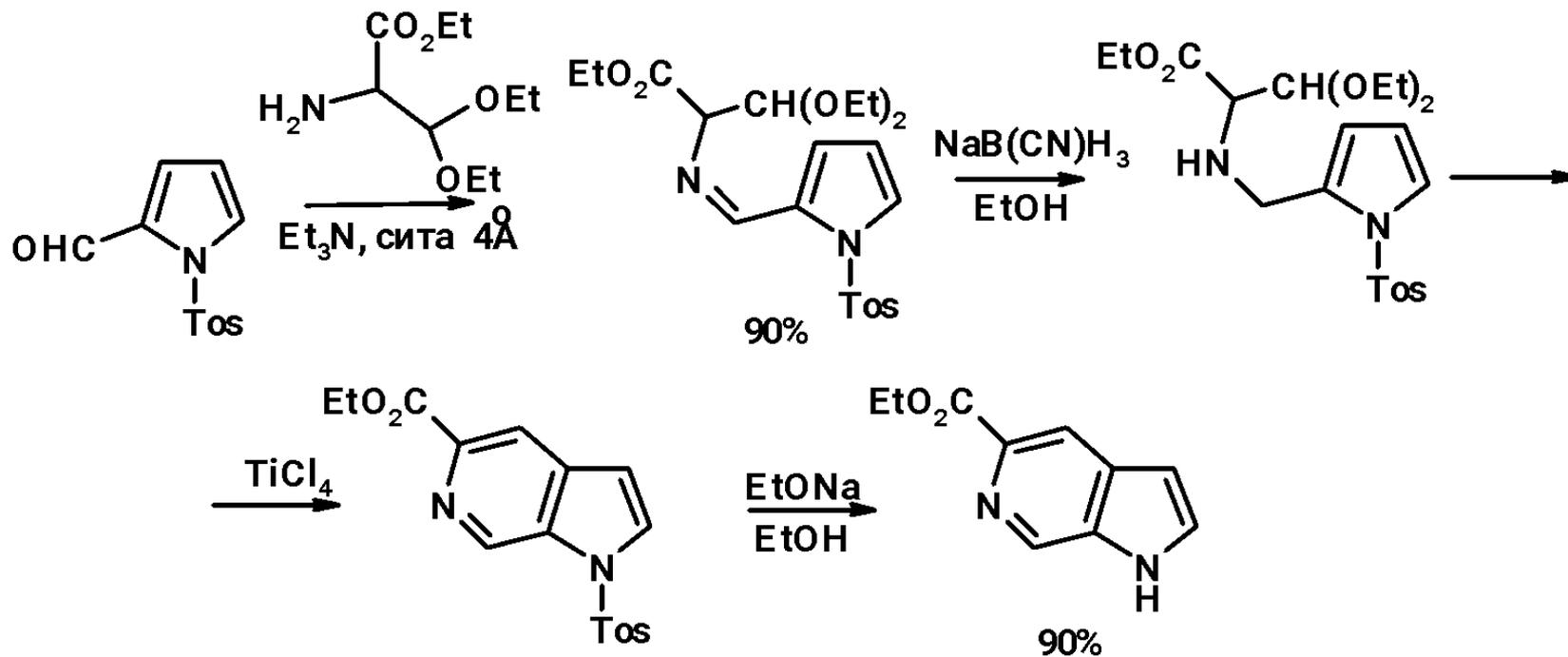


Tetrahedron Lett., 39, 5355 (1998)

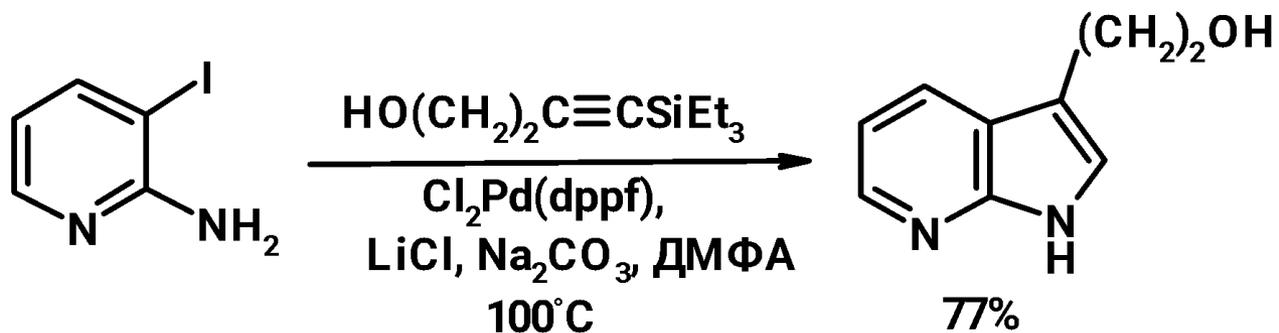


Синтез Леймгрубера-Бачо

Synthesis., N 20, 3581 (2005)

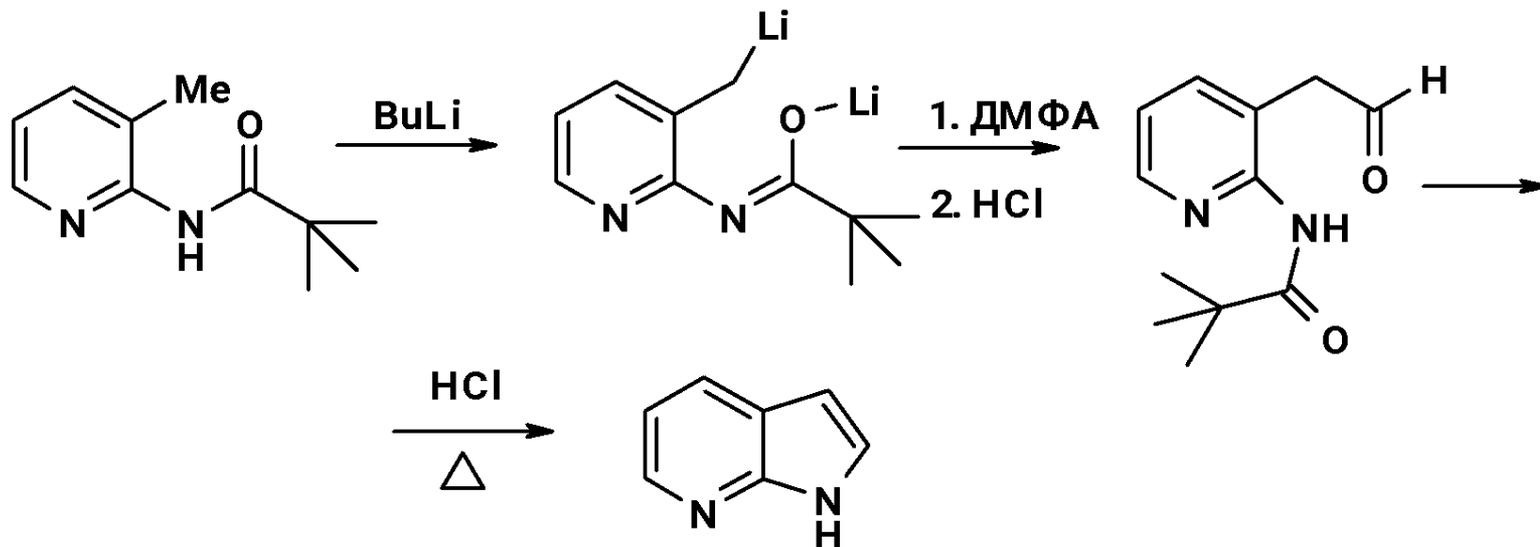


J.Heterocycl.Chem., 29, 359 (1992),
Tetrahedron, 49, 8139 (1993)

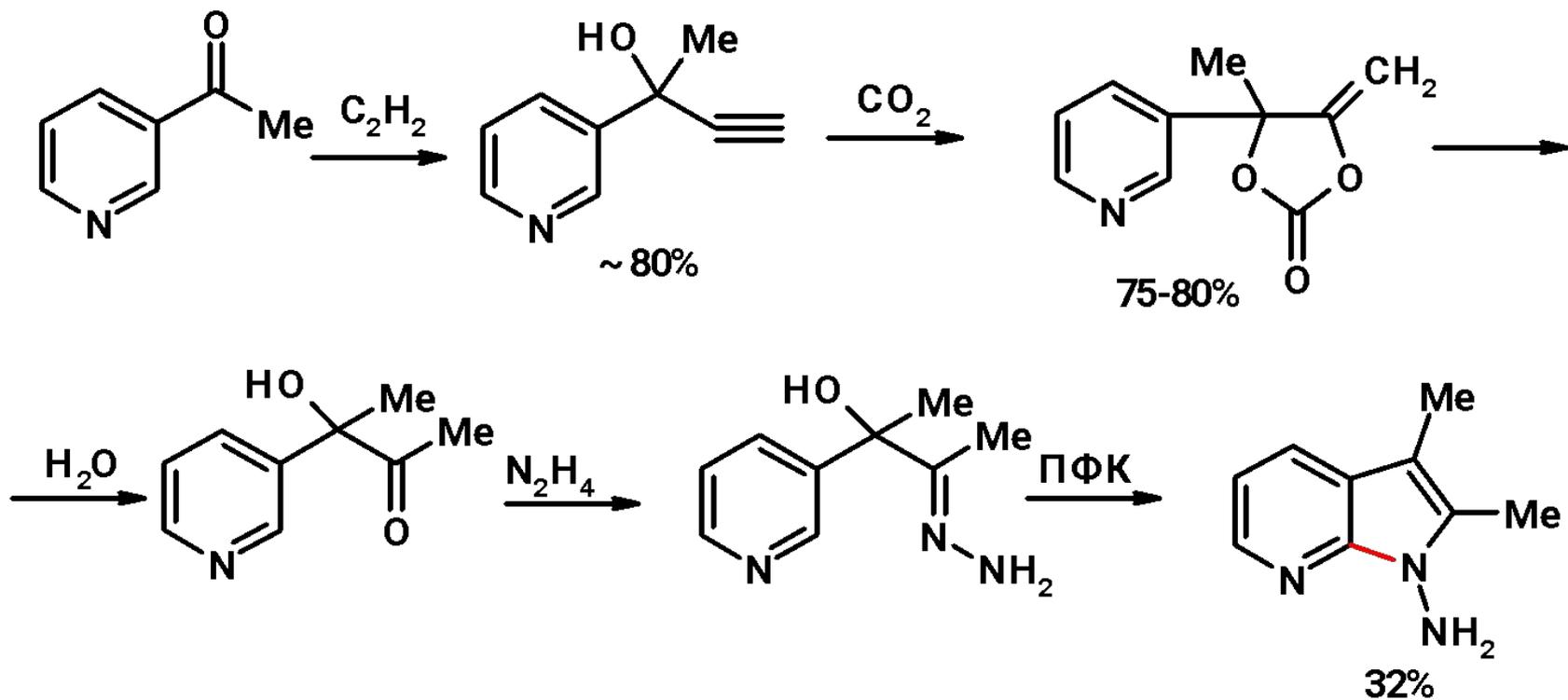


dppf - 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

Tetrahedron Lett., 39, 5355 (1998)

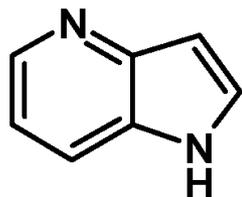


Synthesis., 877 (1996)

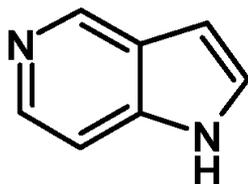


Н.Б.Чернышева (ИОХ), Конференция Кост-2005, с. 354

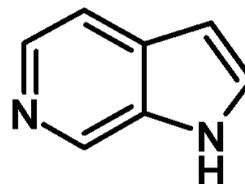
Химические свойства азаиндолов



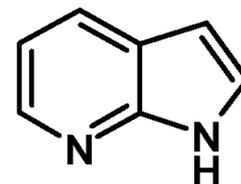
4-азаиндол



5-азаиндол



6-азаиндол



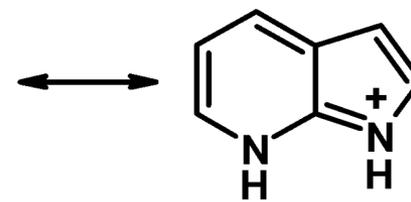
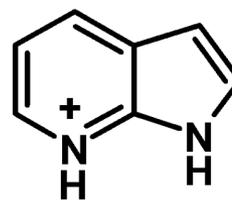
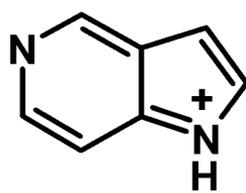
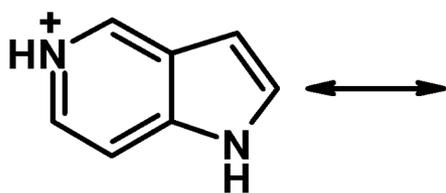
7-азаиндол

pK_a (как основания) 6.94

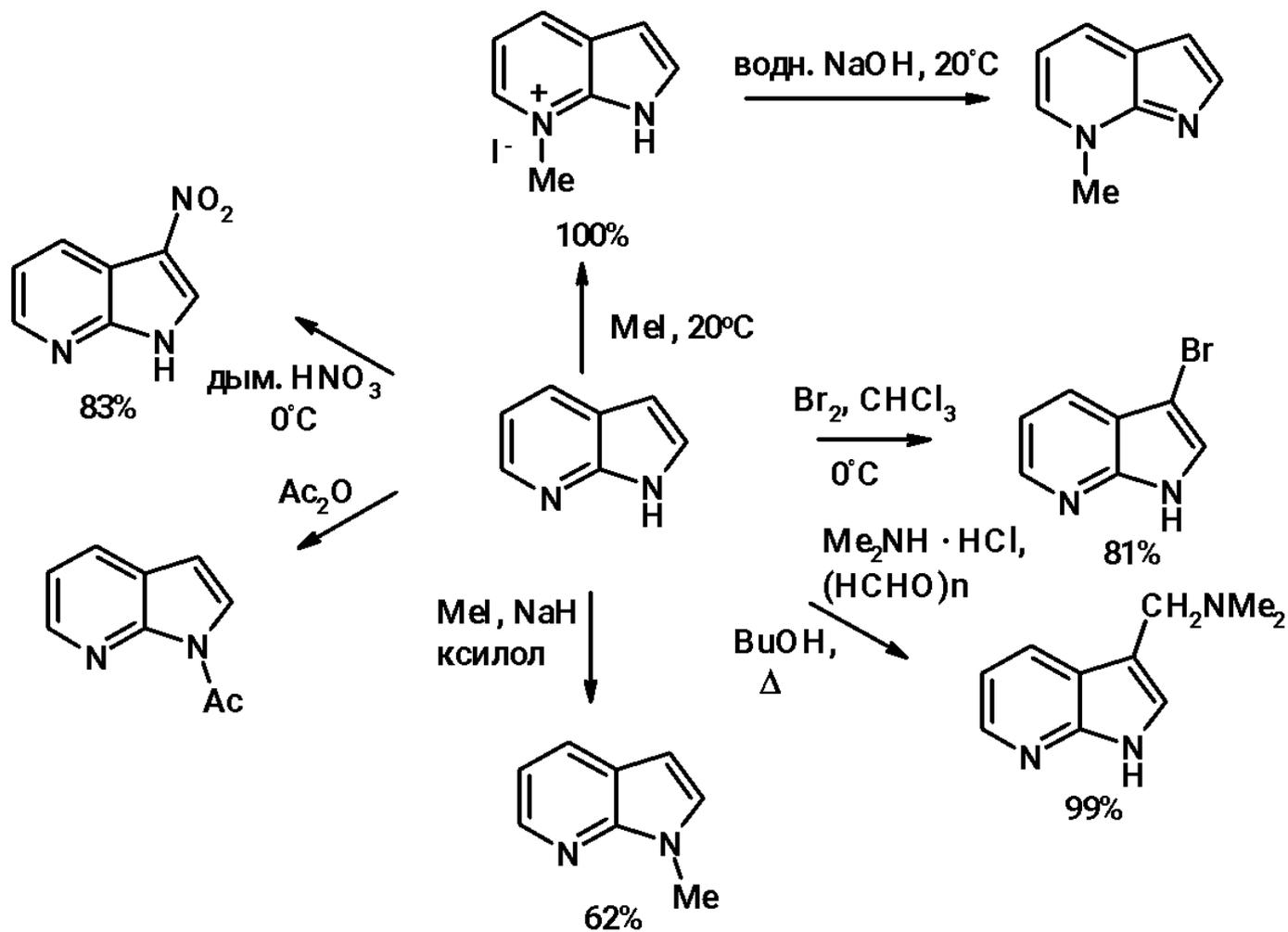
8.26

7.95

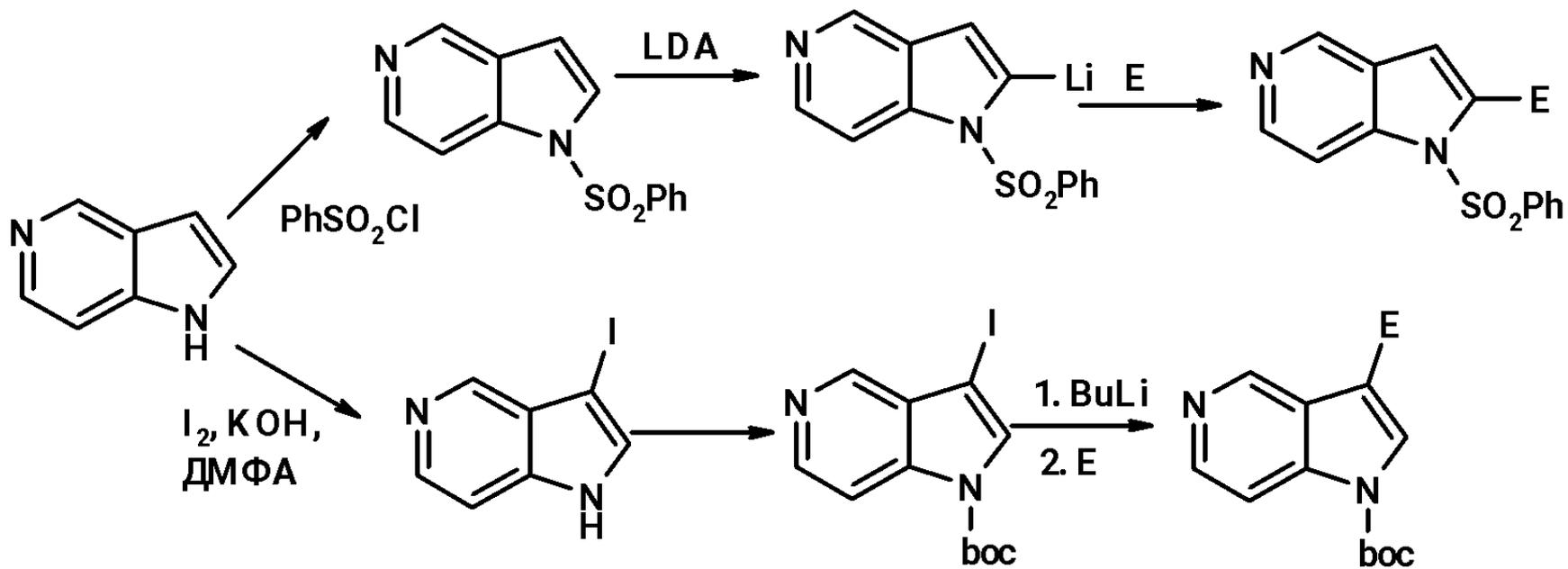
4.49



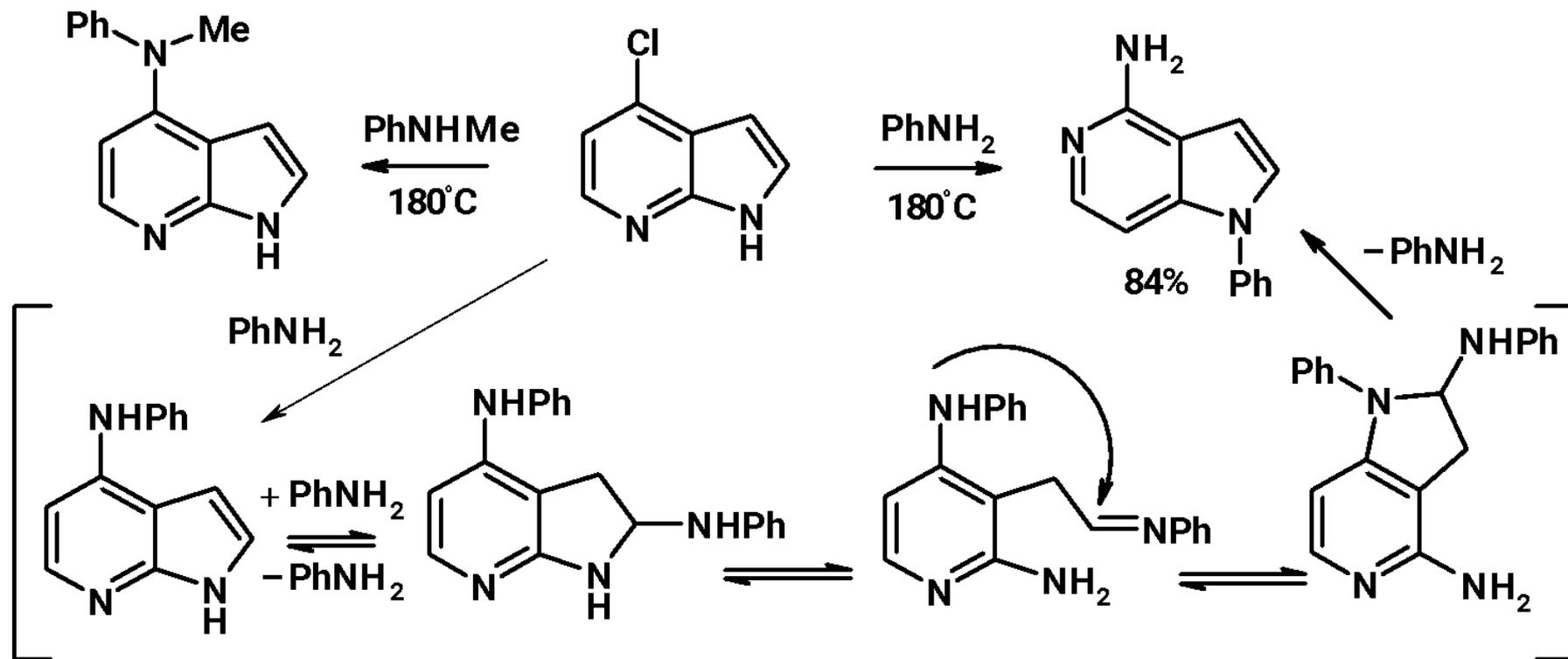
Реакции электрофильного замещения



ХГС, 496 (1978); *Tetrahedron Lett.*, 1909 (1969)

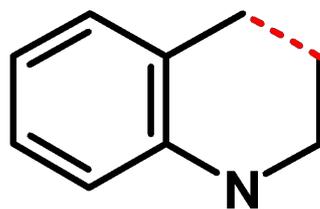
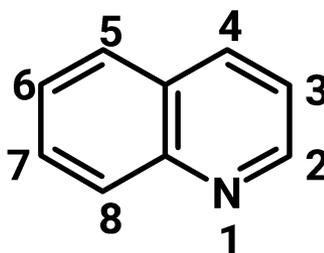


Реакции нуклеофильного замещения

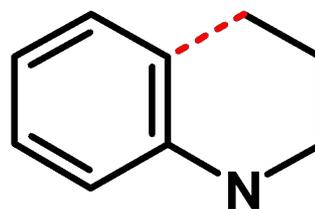


J.Heterocycl.Chem., 26, 317 (1989)

**Конденсированные шестичленные гетероциклы
с одним гетероатомом
Хинолины**



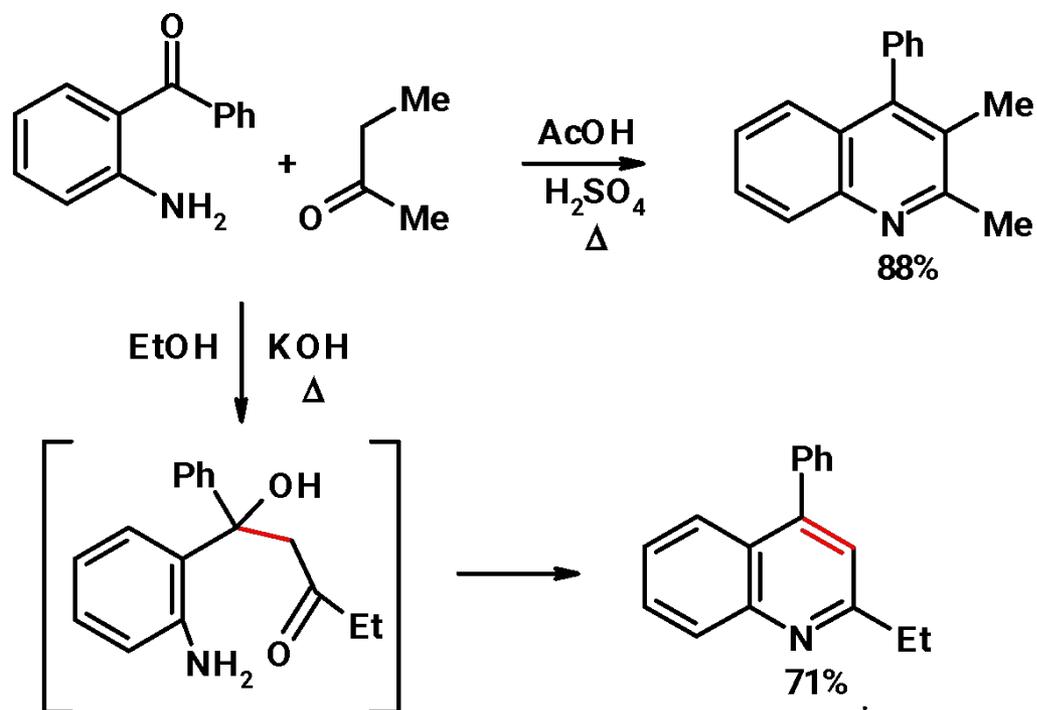
$C_{(3)}-C_{(4)}$



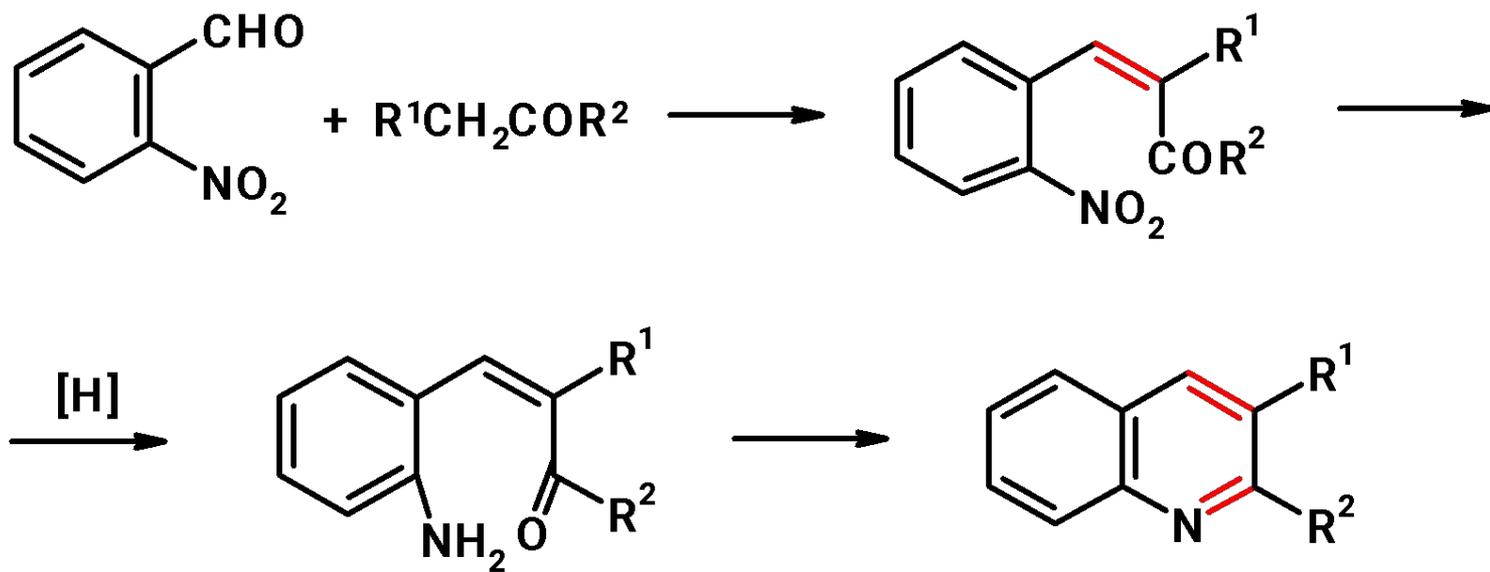
$C_{(4)}-C_{(4a)}$

Образование связи $C_{(3)}-C_{(4)}$

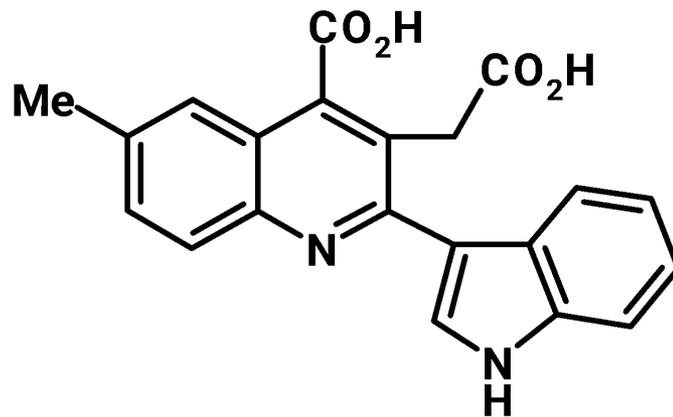
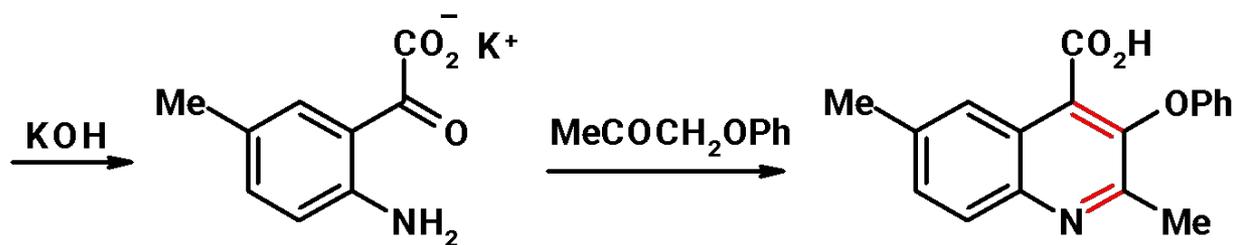
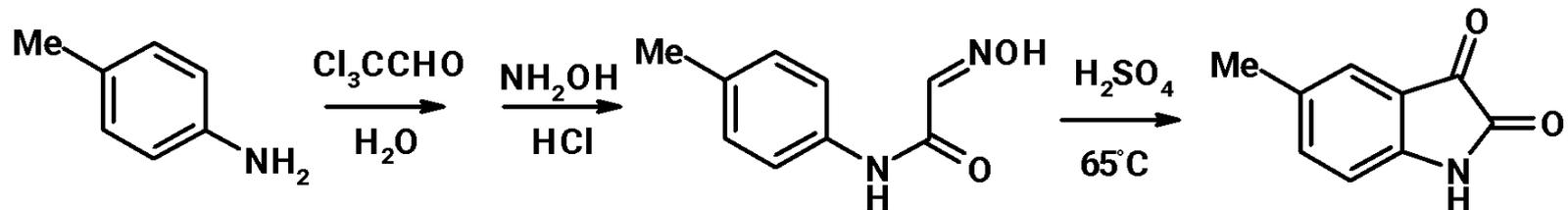
Синтез из о-ациланилинов и карбонильных соединений, содержащих метиленовую группу (синтез Фридлиндера)



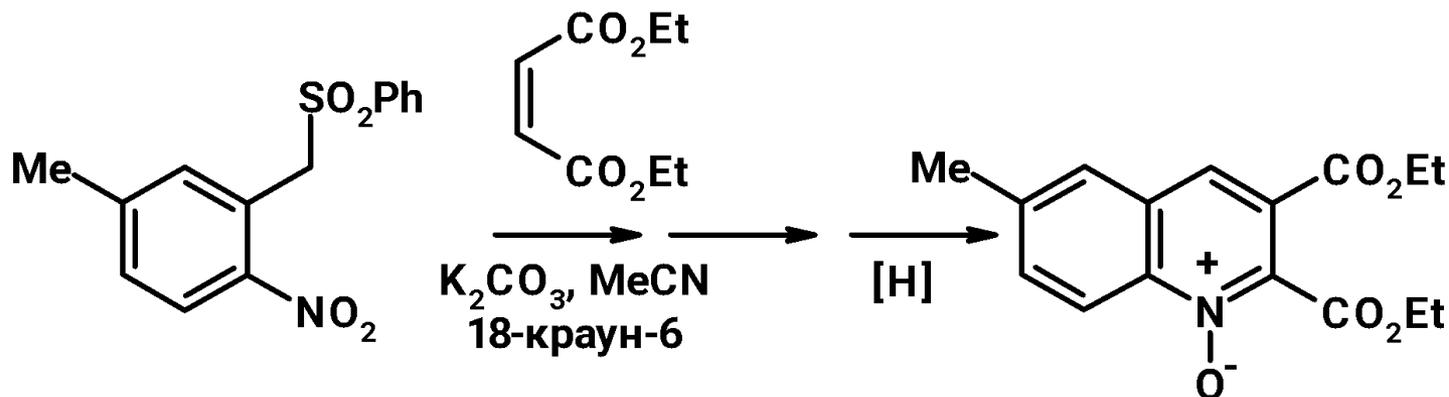
Конденсация с метилэтилкетонам с кислой и щелочной средах



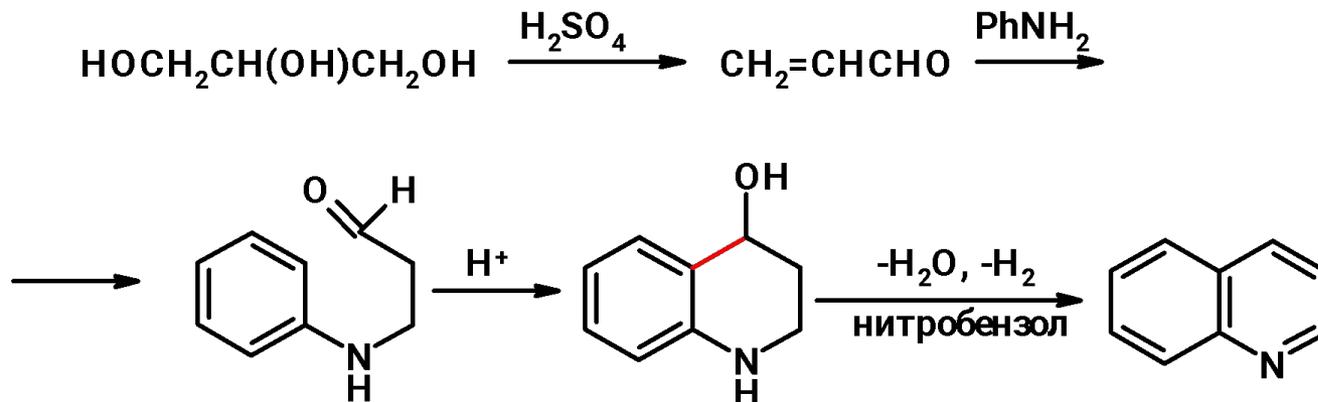
Синтез Пфитцингера

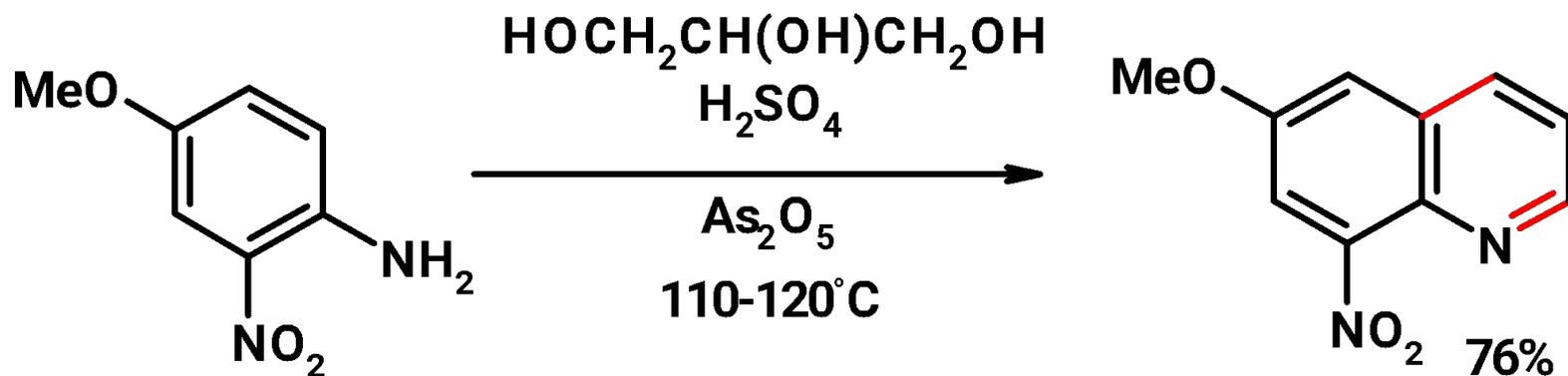


**Конденсация о-нитроарилбензилсульфонов с эфирами
малеиновой или фумаровой кислот**

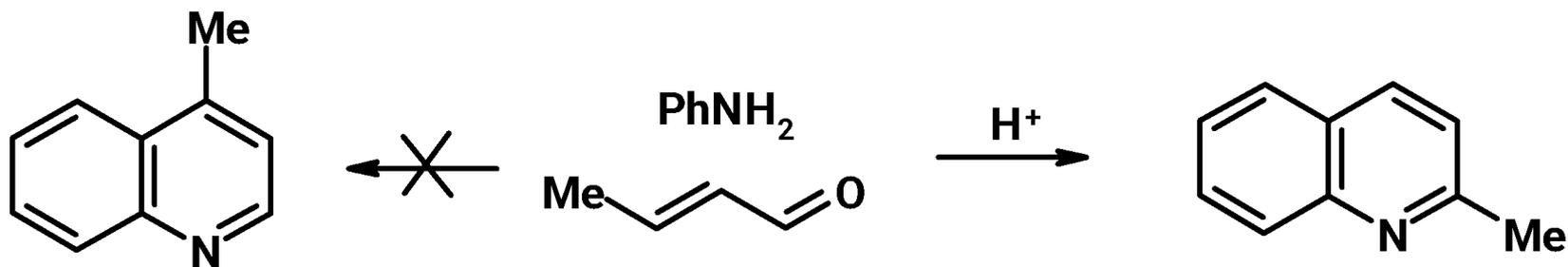


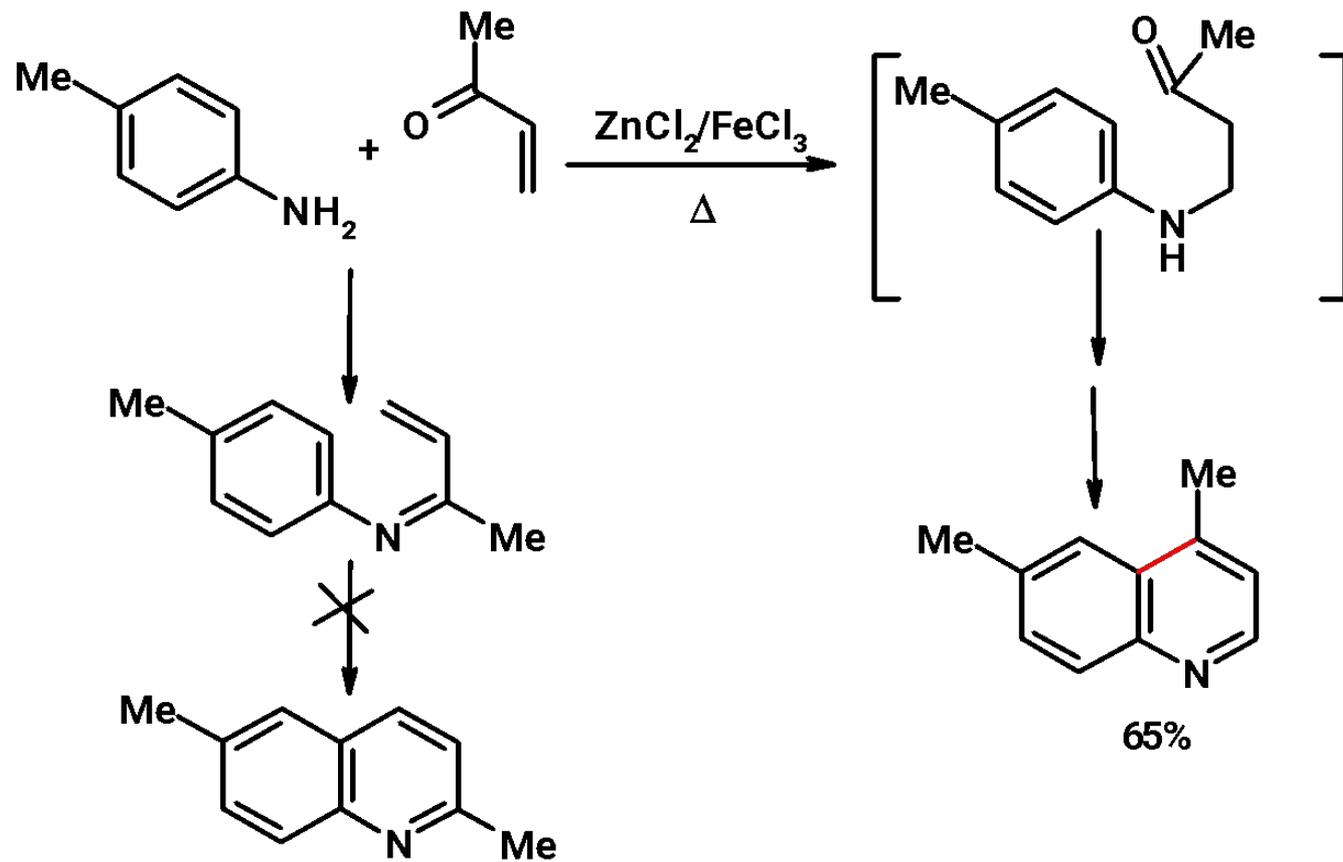
**Образование связи C₍₄₎-C_(4a)
Синтез Скраупа – конденсация ариламинов с
 α,β -непредельными карбонильными соединениями**



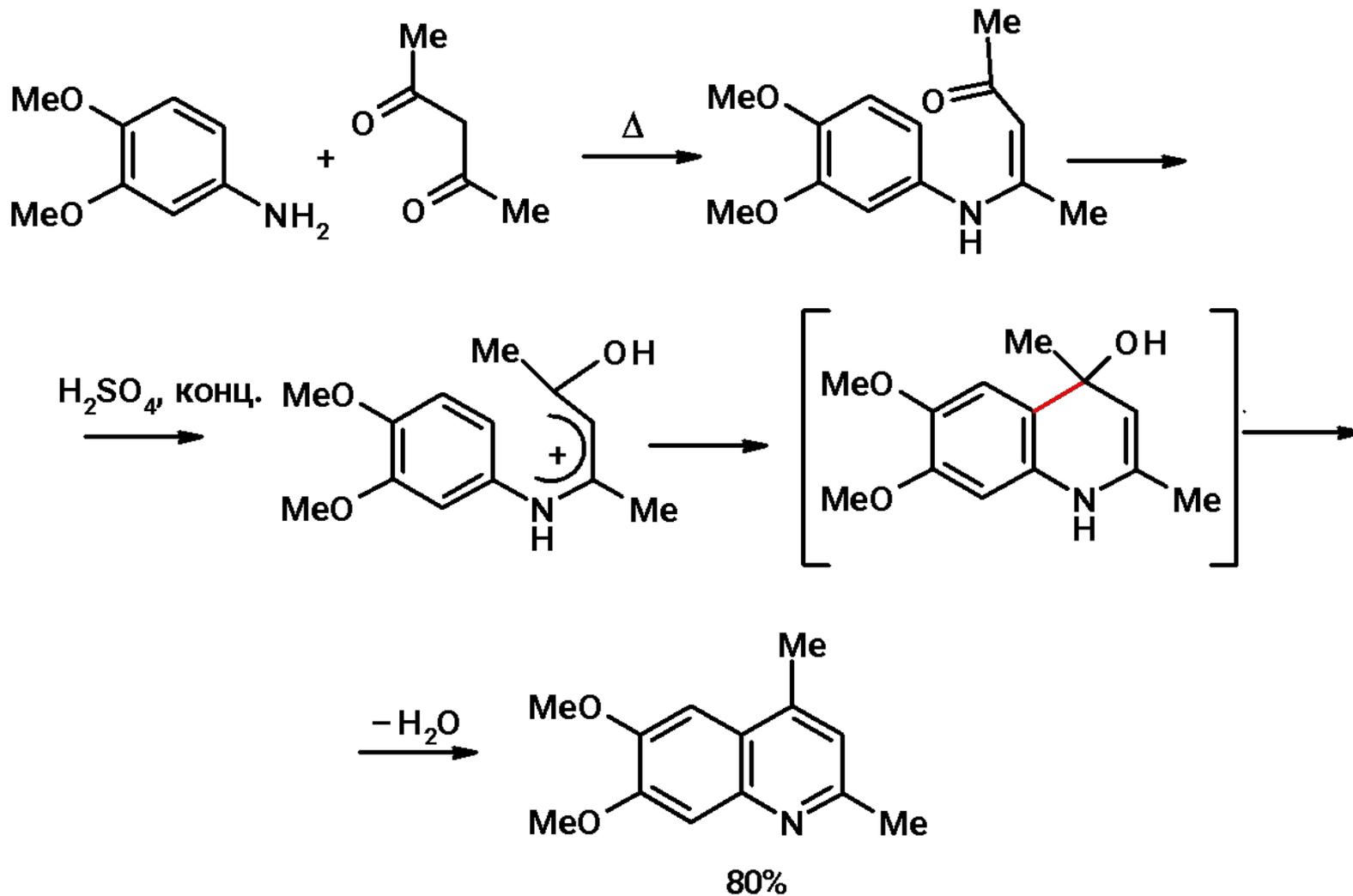


Модификация Дебнера-Миллера

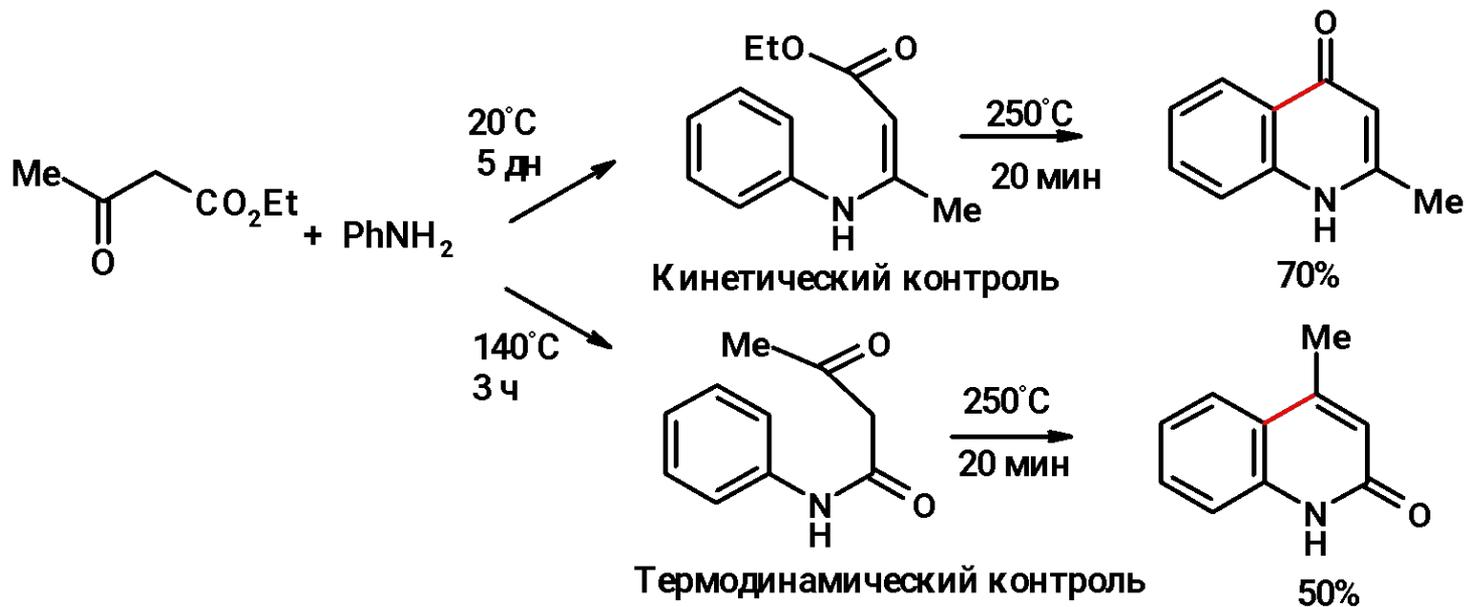
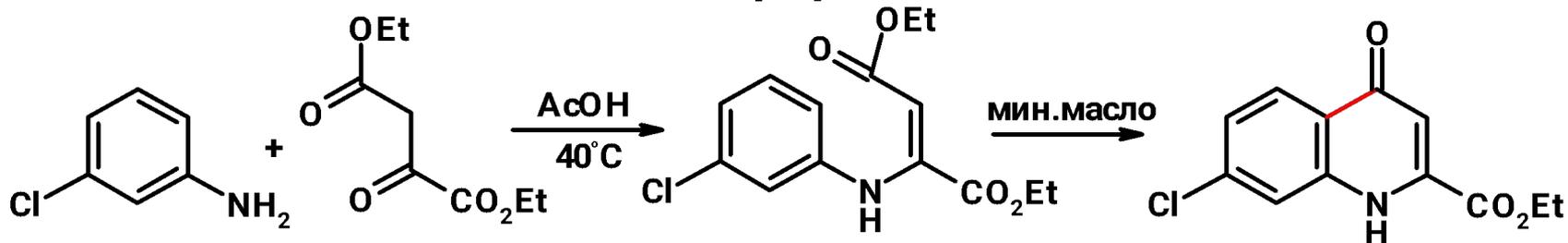




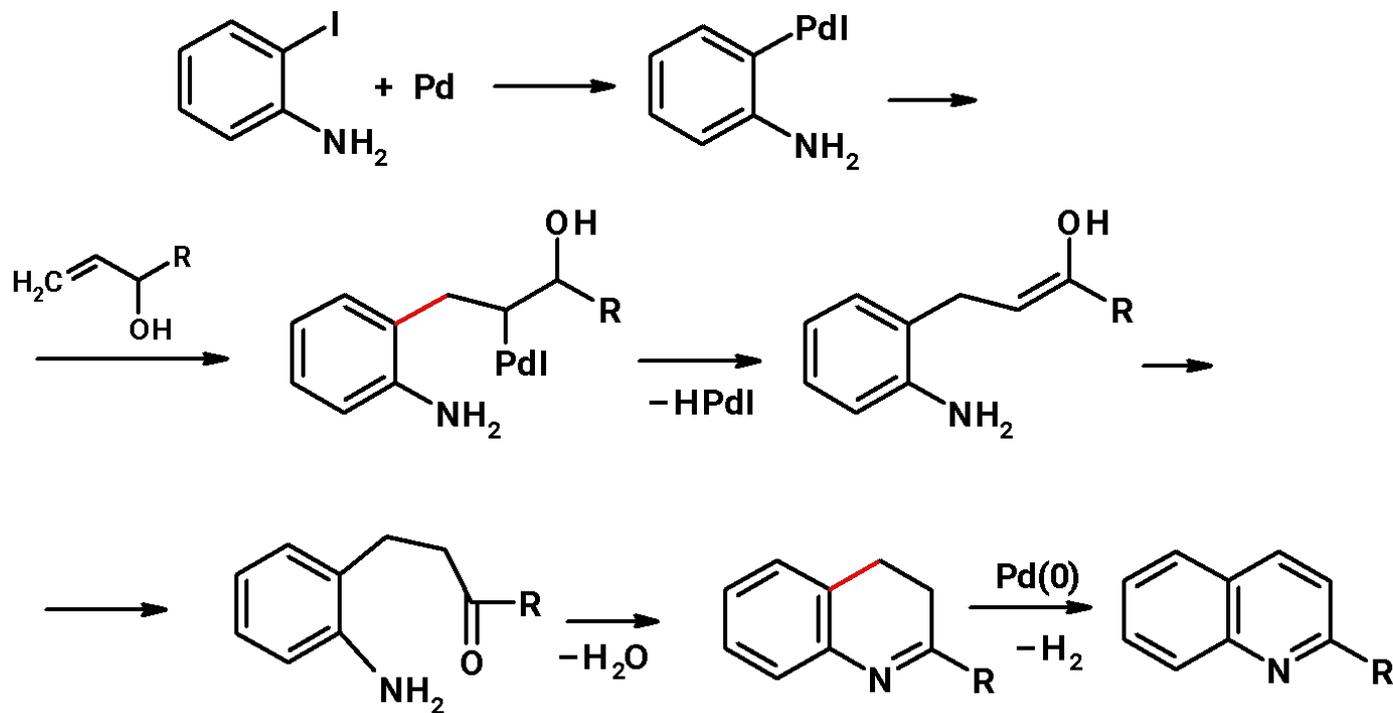
Синтез Комба – конденсация ариламинов с 1,3-дикарбонильными соединениями



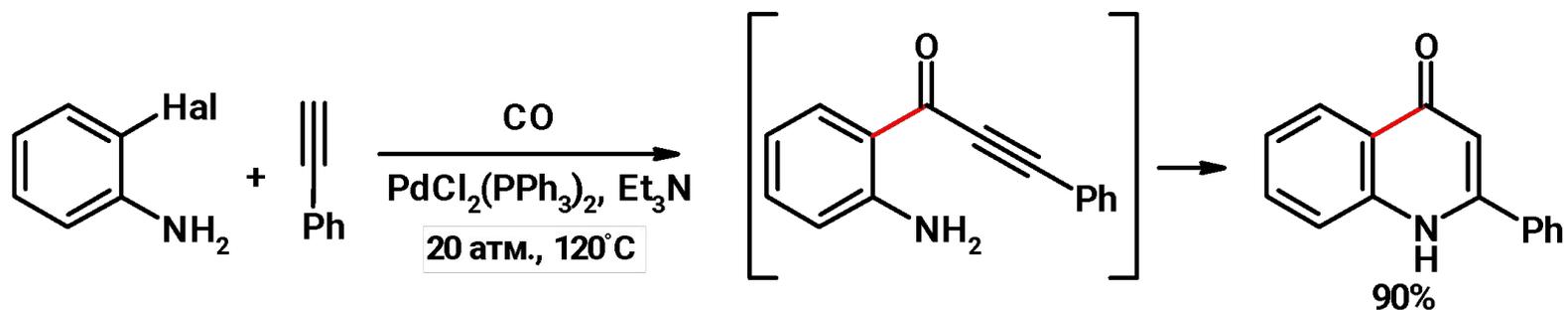
Синтез Конрада-Лимпаха-Кнорра – конденсация ариламинов с β- кетозэфирами



Катализируемая палладием конденсация о-галогенанилинов с аллиловыми спиртами. Синтез хинолонов-4 из о-галогенанилинов, ацетилена и CO

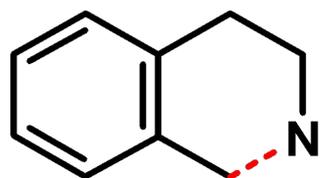
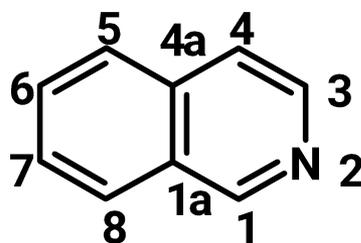


R = Me (62%), R = Ph (50%)

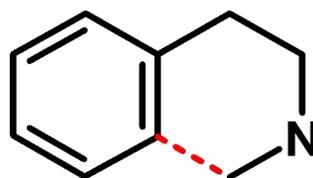


Tetrahedron Lett., 32, 237 (1991)

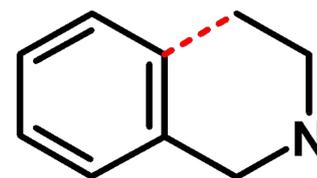
Изохинолины



C-N



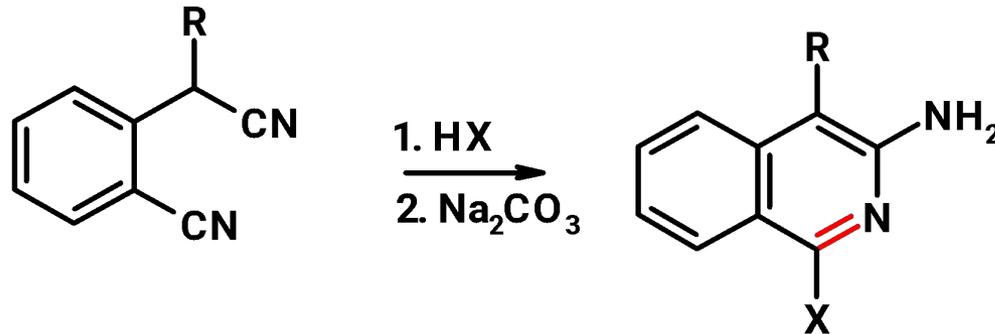
C_(1a)-C₍₁₎



C₍₄₎-C_(4a)

Образование связи C-N

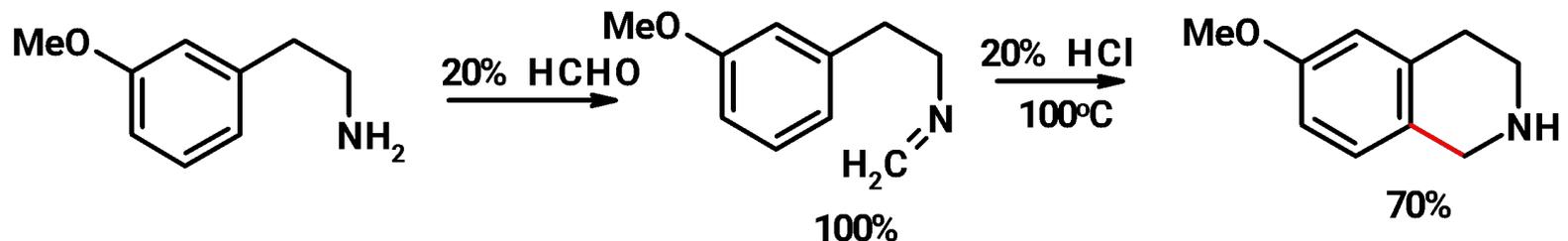
Циклизация 2-цианобензилцианидов под действием галогенводородных кислот

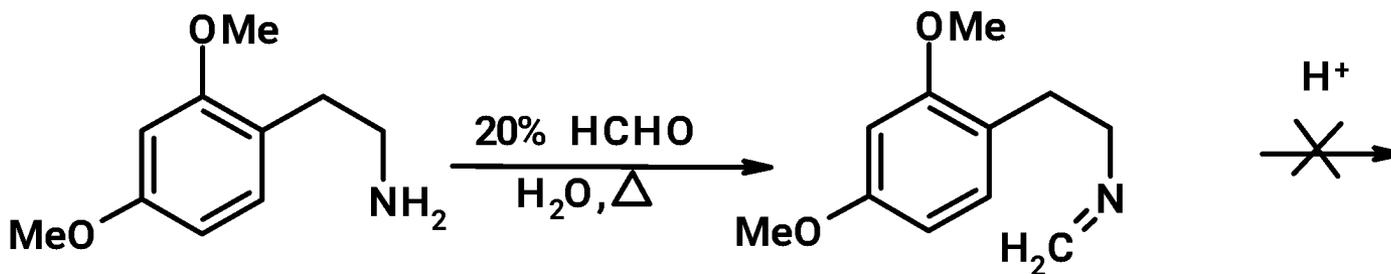


J. Org. Chem., 27, 3953 (1962)

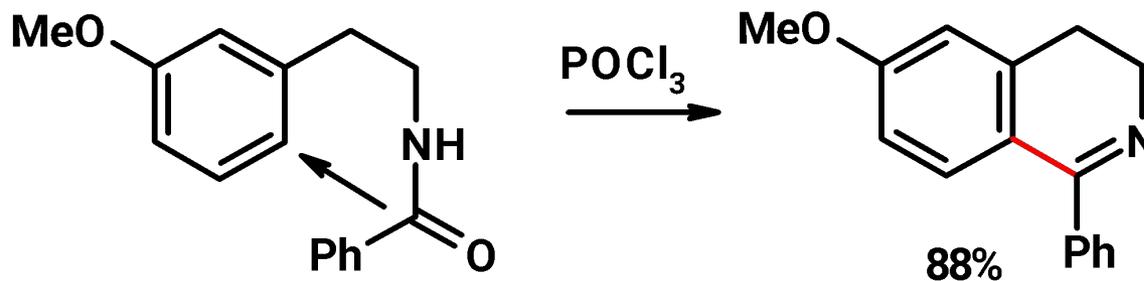
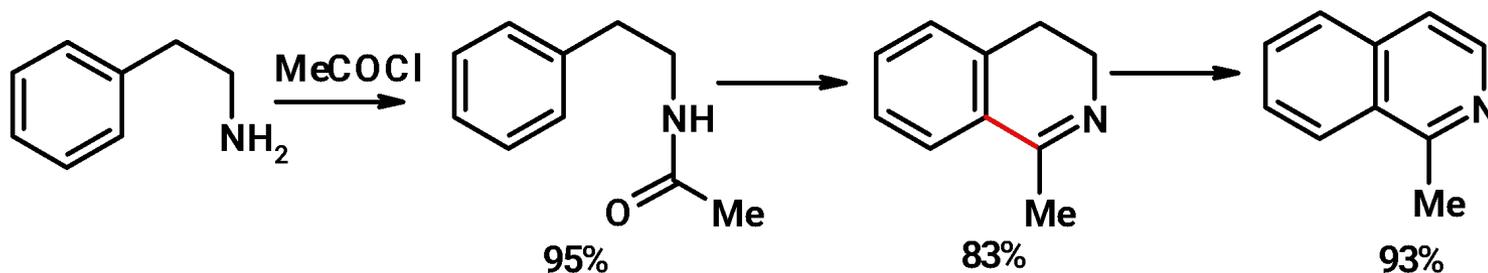
Образование связи C₍₁₎-C_(1a)

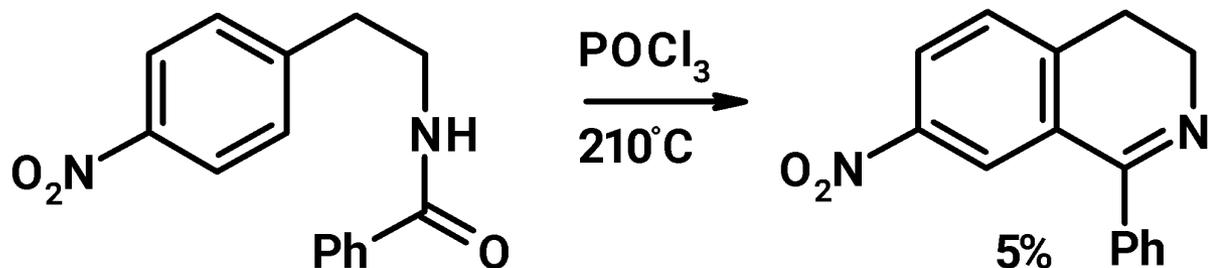
Синтез из активированных фенолэтиламинаминов с формальдегидом (синтез Пикте-Шпенглера)



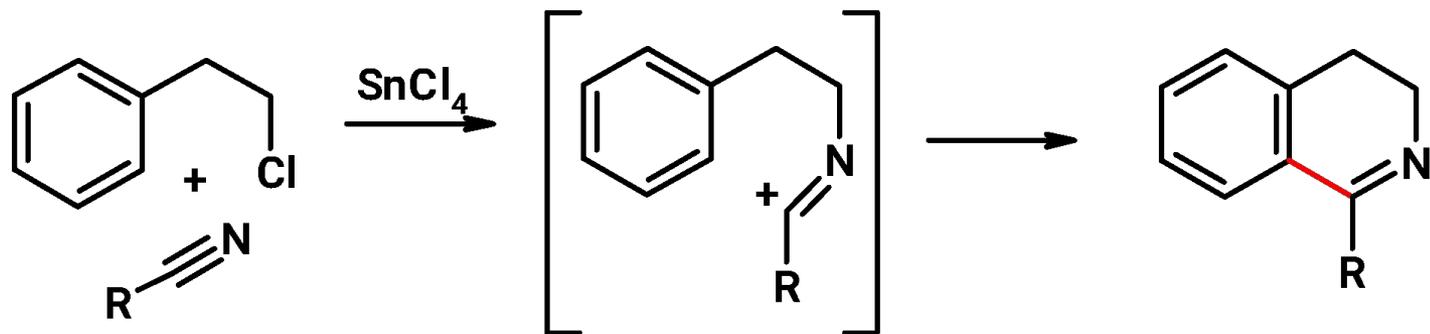


**Циклизация ацилированных фенилэтиламинов
(синтез Бишлера-Напиральского)**



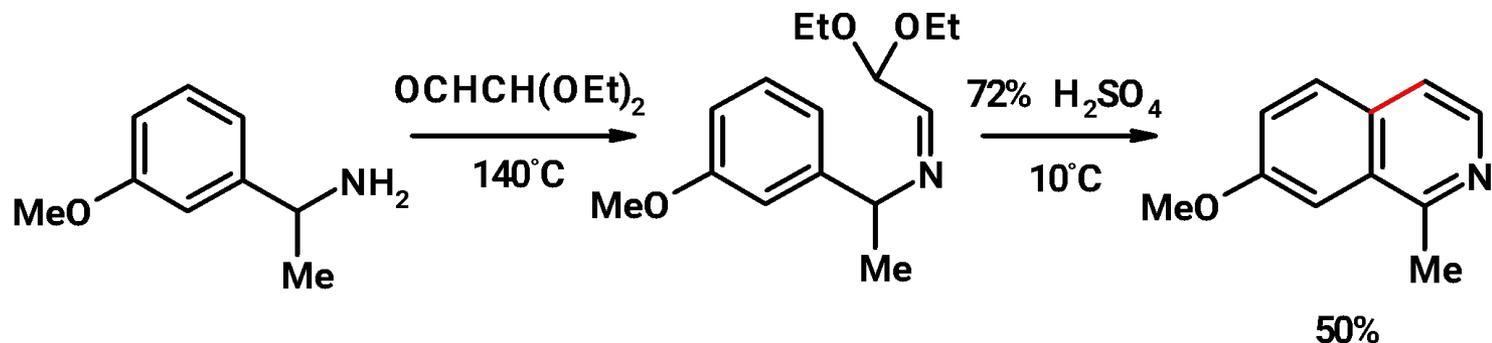


Получение 1-замещенных 3,4-дигидроизохинолинов из β -галогеналкилбензолов и нитрилов (циклизация нитрилиевых солей)

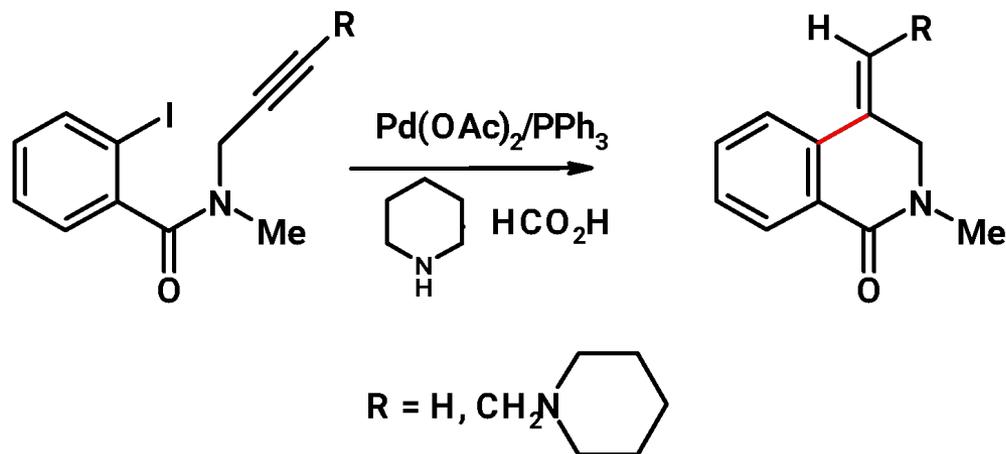


R = Me (91%), Et (100%), Ph (65%), CH₂Ph (50%)

Получение 1-замещенных изохинолинов из α -алкилбензиламинов и полуацетала глиоксаля

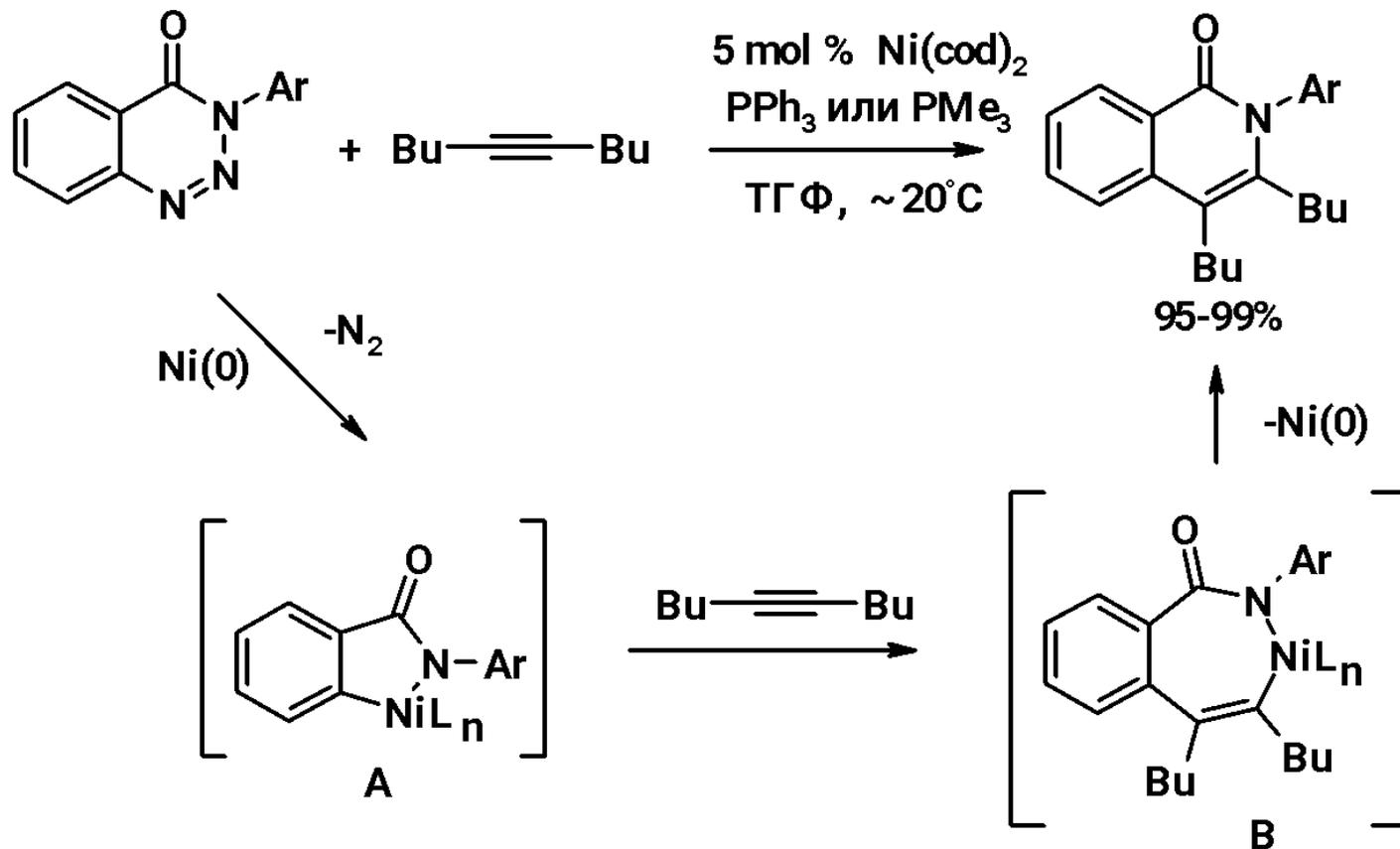


Внутримолекулярная циклизация алкилэтиниламидов *o*-галогенфенилкарбоновых кислот с использованием металлокомплексного катализа

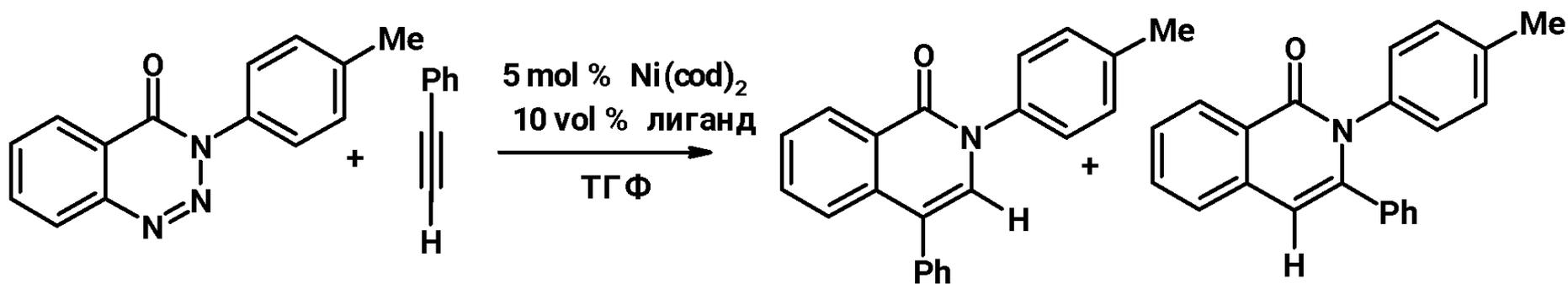


Tetrahedron, 46(5), 1385-1489 (1990) (обзор)

Синтез изохинолонов-1 Ni-катализируемым внедрением алкинов в 1,2,3-бензотриазин-4(3H)-оны, сопровождающимся выделением азота
[Org.Lett., 10 (14), 3085 (2008)]



cod = циклоокта-1,5-диен



лиганд = 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
 лиганд = PMe₃

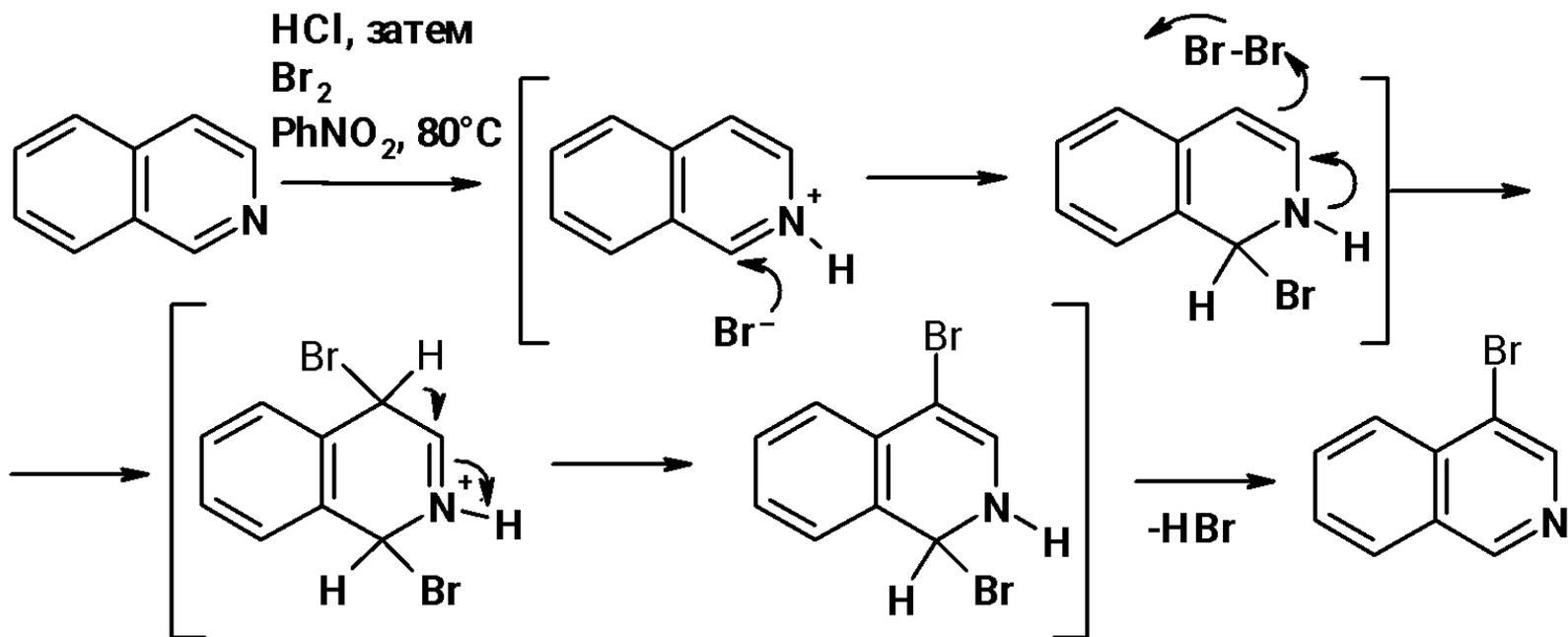
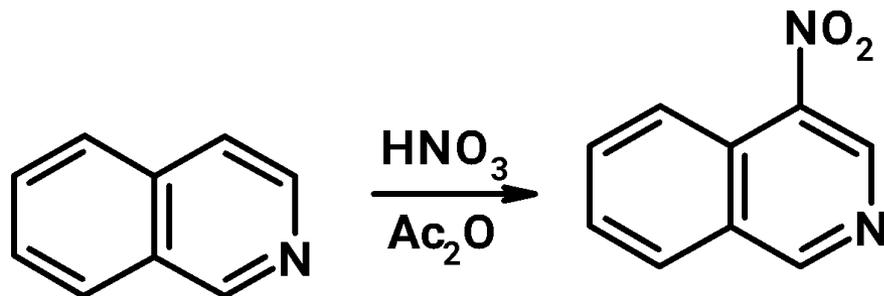
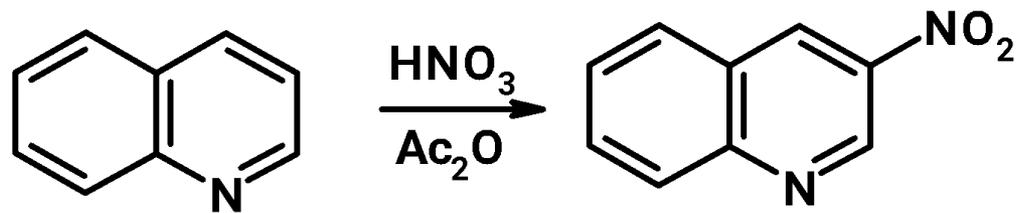
89
 25

11
 75

Химические свойства хинолинов и изохинолинов

Электрофил	Реагенты и условия	Основные продукты
Хинолин		
D^+	D_2SO_4 (70%), 150°C	8-
NO_2^+	HNO_3 , H_2SO_4 , 0°C	5- и 8- (1:1)
Br^+	Br_2 , $AlCl_3$, 80°C	5-*
SO_3	H_2SO_4 , SO_3 , 90°C	8-**
Изохинолин		
D^+	D_2SO_4 (90%), 180°C	5-
NO_2^+	HNO_3 , H_2SO_4 , 0°C	5- и 8- (9:1)
Br^+	Br_2 , $AlCl_3$, 75°C	5-*** (78%)

- образуется некоторое количество 8-бромхинолина;
- при избытке брома получают 86% 5,8-дибромхинолина
- ** при 220°C образуется 5-хинолинсульфокислота, при 300°C 5- и 8-сульфопроизводные перегруппировываются в термодинамически более стабильный 6-изомер
- *** при использовании 2 моль брома образуется 5,8-дибромизохинолин.



Нуклеофильное замещение

