

РГБ ОД

2 1 137 2101

*На правах рукописи*

**КАЛИНИН АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**АННЕЛИРОВАНИЕ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОКСАЛИНОВ**

02.00.03 – органическая химия

**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2000

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научные руководители: доктор химических наук,  
профессор Левин Я.А.  
доктор химических наук,  
снс Мамедов В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Антипин И.С.  
кандидат химических наук,  
снс Фаттахов С.Г.

Ведущая организация: Казанский государственный  
технологический университет

Защита диссертации состоится “ 29 ” июня “ 2000 года в “ 14 ” часов на заседании специализированного диссертационного Совета К 053.29.02 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан “ 29 ” мая “ 2000 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
кандидат химических наук



Федотова Н.Р.

Г264.14,0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Азолохиноксалины с мостиковым атомом азота, устойчивый интерес к которым проявляется в последнее время, до сих пор остаются малоизученными соединениями, несмотря на то, что ряд их производных обладает ценными практическими свойствами, в том числе, что особенно важно, выраженной биологической активностью. Методы синтеза важнейших представителей азолохиноксалинов – имидазо[1,5-а]-, пирроло[1,2-а]хиноксалинов, базирующихся на хиноксалиновых производных, основываются либо на внутримолекулярной циклизации 2-функциональнозамещенных хиноксалинов, либо на реакциях этих соединений с эквивалентами одно-, двух- или трехатомных синтонов  $\{^3\text{C}, ^+\text{C}-\text{C}^+, ^+\text{C}-\text{X}-\text{C}^+ (\text{X}=\text{C}, \text{N})\}$ , а методы синтеза тиазоло[3,4-а]хиноксалинов на основе производных хиноксалина до сих пор отсутствовали, хотя для каждого рассматриваемого трицикла даже без затрагивания бензофрагмента возможно около 300 вариантов сборки скелета. Отсутствуют и общие способы синтеза этих привлекательных гетероциклов. Многостадийность и трудоемкость синтеза исходных хиноксалинов с необходимыми структурными фрагментами (или второго реагента) ограничивают методы получения этих гетероароматических систем. В связи с этим разработка методов синтеза, основанных на доступных реагентах, изучение строения и реакционной способности производных хиноксалинов с такими структурными фрагментами, которые были бы склонны циклизоваться в ту или иную гетероциклическую систему является актуальным.

3-( $\alpha$ -X-Бензил)хиноксалиноны (где X=Cl, SCN, N<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> и др.) благодаря наличию аутомероспособных эндо- (иминной и карбамоильной) и экзоциклических (CHXPh) функциональных групп представляют собой удобную основу для получения разнообразных конденсированных гетероциклических систем. С другой стороны, сочетание различных функциональных групп в составе 3-( $\alpha$ -X-бензил)хиноксалинов предполагает проявление качественно новых свойств, отсутствующих у иминов, амидов, алкилгалогенидов и выражается в некоторых случаях в непредсказуемости протекания реакций этих соединений с нуклеофильными реагентами, что позволяет надеяться на открытие необычных превращений.

**Цель работы.** Разработка методов синтеза и систематическое изучение свойств 3- $\alpha$ -X-бензил)хиноксалинонов в условиях различного типа конденсаций, выявление влияния

заместителей на реакционную способность имино и карбамольной групп хиноксалиновом цикле. Разработка общих методов синтеза конденсированных гетероциклов: тиазоло[3,4-а]-, имидазо[1,5-а]-, пирроло[1,2-а]хиноксалинов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование функциональнозамещенных хиноксалинонов;

- разработаны новые методы получения труднодоступных трициклических конденсированных гетероциклических систем, содержащих хиноксалиновое ядро;
- обнаружено, что внутримолекулярная циклизация 3-( $\alpha$ -тиоцианобензил)хиноксалинона определяется условиями ее проведения и приводит к различным конденсированным гетероциклическим системам с мостиковым атомом азота;
- впервые разработаны удобные методы синтеза полифункционального производного хиноксалина – 3-бензоилхиноксалинона по схеме оксо-де-гидродизамещения;
- найдено, что природа заместителя в гидразонах 3-бензоилхиноксалинона определяет существование этих соединений в гидразонной или изомерной азоформах, легко циклизующихся в кислой среде во флавазолы;
- синтезирован представитель нового типа конденсированной хиноксалиновой системы – 12-фенил- $\alpha$ -пирроно[5,6-б]хиноксалин;
- проведена редкая реакция в ряду гетероароматических систем – викаринозинуклеофильное замещение водорода;
- обнаружена хиноксалино-бензимидазольная перегруппировка;
- синтезировано и охарактеризовано 52 новых соединения – функционально замещенные хиноксалины и бензимидазолы, тиазоло[3,4-а]хиноксалины, имидазо[1,а]хиноксалины, пирроло[1,2-а]хиноксалины, пиразоло[3,4-б-а]хиноксалины, индолизино[2,3-б]хиноксалин,  $\alpha$ -пирроно[5,6-б]хиноксалин.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке простых в реализации и базирующихся на доступных исходных эффективных методов синтеза новых типов 3-функциональнозамещенных хиноксалинов {X = SCN, SC(NR)NHR, N<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHR, NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-o и др.} и на их основе функционализированных бензимидазолов, тиазоло[3,4-а]-, имидазо[1,5-а]-, пирроло[1,2-а]-, пиразоло[3,4-б]-, индолизино[2,3-б]-,  $\alpha$ -пирроно[5,6-б]хиноксалинов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на итоговых конференциях Казанского Научного Центра РАН (Казань, 1997-2000 г.г.), 7-ой Международной конференции по новым аспектам органического синтеза (Киото, 1997 г.), Всероссийской Петербургской встрече по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (С.-Петербург, 1998 г.), XX всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1999 г), Молодежной научной школы по органической химии (Екатеринбург, 2000).

**Публикации.** По материалам диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 7 статей в центральных и международных изданиях, тезисы 4 докладов на международных и российских конференциях.

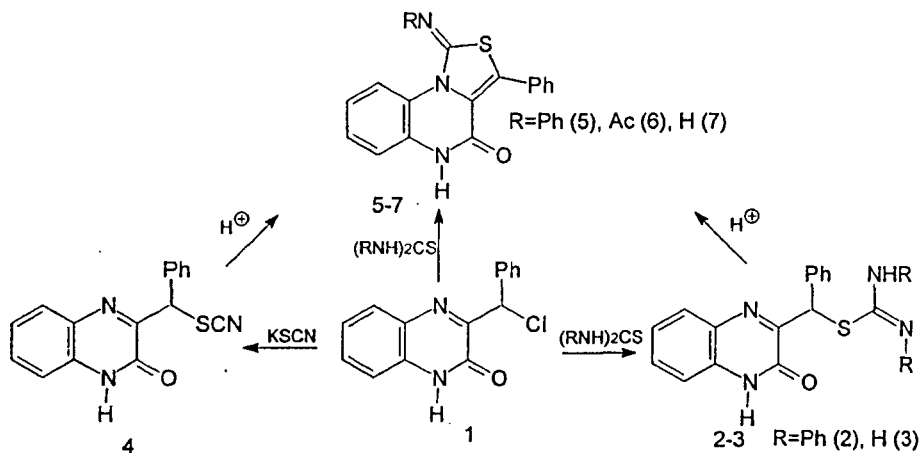
**Объем и структура работы.** Работа представлена на 118 страницах, содержит 22 таблицы, 16 рисунков и библиографию, включающую 105 наименований. Она состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Глава 1 представляет критический анализ методов синтеза тиазоло[3,4-а]-, имидазо[1,5-а]-, пирроло[1,2-]хиноксалинов. Во избежание трудностей, которые вызвала бы единая нумерация всех соединений, введена отдельная нумерация соединений в литературном обзоре. Главы 2, 3, посвящены разработке методов синтеза соответственно тиазоло[3,4-а]-, имидазо[1,5-а]- и пирролохиноксалинов. Глава 5 посвящена разработке методов синтеза 3-бензоилхиноксалинона и его реакциям с гидразинами, *o*-фенилендиамином (*o*-ФДА) и уксусным ангидридом. Глава 6 – экспериментальная часть.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

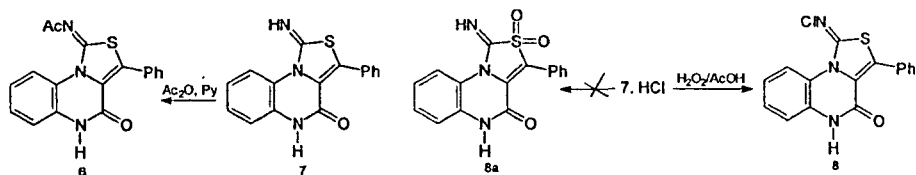
### Тиазоло[3,4-а]хиноксалины

Взаимодействие 3-( $\alpha$ -хлорбензил)хиноксалинона (**1**) с тиомочевинами и тиоцианатом алия позволило легко и быстро, и в мягких условиях (комнатная температура) в растворе ДМСО замещать атом хлора на тиоурендо- и тиоцианогруппы с образованием соединений **4**. Основным направлением реакций этих соединений в кислых средах, как было обнаружено, является внутримолекулярная циклизация с формированием изолохиноксалинов. Действительно, при кипячении дифенилизотиоуреида **2** в уксусной кислоте в течение 2 часов происходит ангелирование тиазольного цикла и образование изолохиноксалина **5** с фенильным заместителем у иминного атома азота, и элими-

нирование: анилина. Циклизация незамещенного изотиоуреида **3** в уксусной кислоте требует значительно большего времени (около 25 часов) и приводит к низкому выходу ацелированного по иминогруппе тиазолохиноксалина **6**. Однако замена уксусной кислоты на ее ангидрид не только резко сокращает время этой реакции (до 1 минуты), но и значительно увеличивает (практически до количественного) выход конечного продукта.

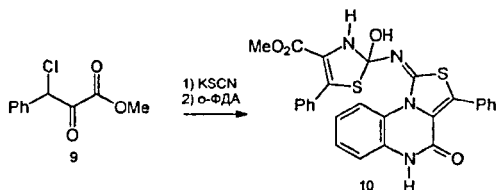


Кипячение тиоцианата **4** в н растворе соляной кислоты также приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием тиазолохиноксалина **7** с незамещенной иминогруппой, являющегося одним из структурных изомеров исходного роданида **4**, что однозначно установлено рентгеноструктурными исследованиями (РСИ). Трицикл **7** легко претерпевает ацелирование по иминогруппе, образуя ацетилпроизводное **6**. Другим примером, показывающим высокую реакционную способность иминогруппы является образование хлоримина **8a**, а не сульфона **8a** при взаимодействии гидрохлорида трицикла **7** с перекисью водорода в уксусной кислоте.



Непосредственное взаимодействие хлорида **1** и тиомочевин также приводит к тиазолохиноксалинам.

Ретросинтетический анализ трициклической структуры тиазоло[3,4-а]хиноксалина показывает, что к ней можно прийти и на основе более простых реагентов. Так, последовательное взаимодействие метилового эфира фенилхлорпирииноградной кислоты **9** (исходного для получения хлорида **1**) с KSCN и *o*-ФДА приводит к тиазолохиноксалину **10** с тиазолиновым заместителем у иминного атома азота.

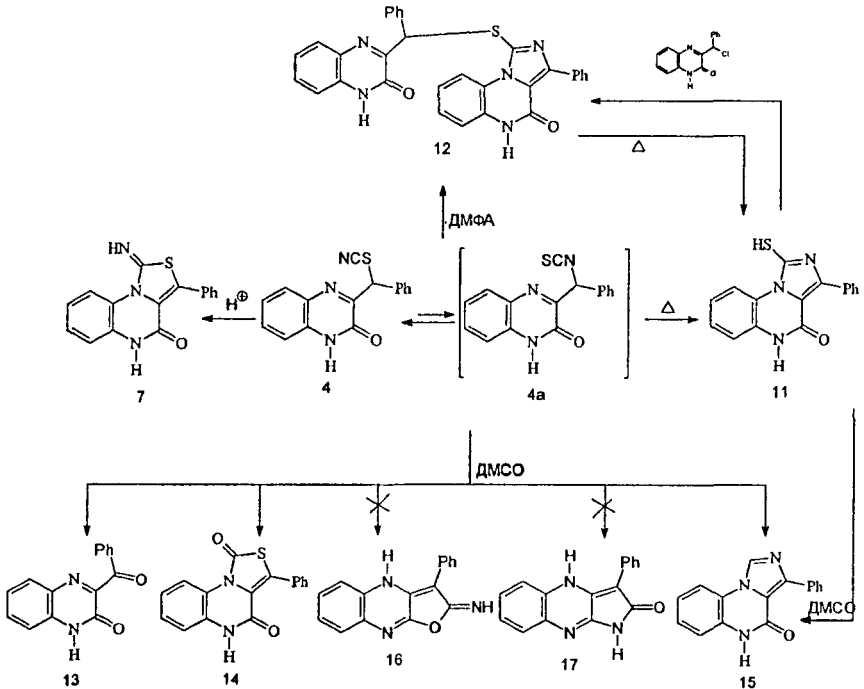


### Имидазо[1,5-а]хиноксалины

В отличие от вышеупомянутого направления изомеризации тиоцианата **4**, протекающего в кислой среде с образованием тиазолохиноксалина **7**, при плавлении, в нейтральной и основной средах (кипячение в полярных растворителях ДМФА и ДМСО или в толуоле в присутствии пиридина) реализуется другое направление циклизации тиоцианата **4** – в производные имидазо[1,5-а]хиноксалинов. Так, при плавлении тиоцианата **4** в результате протекания различных изомеризационных процессов, в том числе тиоцианато-изотиоцианатной перегруппировки, образуется имидазохиноксалин **11**. Нагревание тиоцианата **4** в ДМФА (или в толуоле в присутствии пиридина) промежуточно образующийся меркаптоимидазохиноксалин **11** подвергается алкилированию хиноксалином **4** с образованием трицикла **12**. Направление реакции кардинально меняется при замене растворителя на ДМСО – образуются три различных типа гетероциклических соединений, поддающихся разделению дробной кристаллизацией. Основным продуктом является 3-бензоилхиноксалин **13**, образование которого можно объяснить протеканием реакции типа Корнблума, и два минорных продукта – тиазолохиноксалин **14** и имидазохиноксалин **15**.

Строение полученных продуктов установлено не только комплексом физико-химических методов и данными элементного анализа, но и химическими превращениями, а также встречными синтезами, что было необходимо из-за возможности протекания различных конкурирующих реакций. Так, на основании данных элементного анализа, ИК,

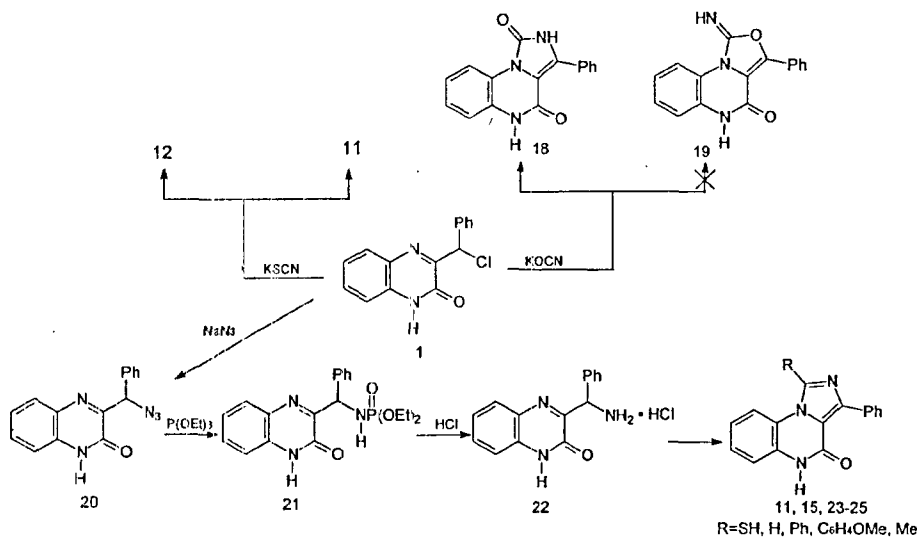
ПМР и масс-спектров установлен состав соединения полученного при нагревании тиоцианата **4** в ДМФА, а также показано, что оно состоит из двух фрагментов трициклического (тиазоло[3,4-а]- или имидазо[1,5-а]хиноксалинового) бензилхиноксалинового. Окончательно строение соединения **12** доказано термически распадом его до трицикла **11**, идентичного полученному при плавлении тиоцианата **4**, встречным синтезом, осуществленным взаимодействием трицикла **11** и соединения **1**.



Установление структуры минорного продукта с брутто-формулой  $C_{16}H_{11}N_3O$ , полученного при нагревании тиоцианата **4** в ДМСО, также требовало привлечения спектральных методов, так как этой формуле соответствуют по крайней мере три трициклические системы – имидазо[1,5-а]хиноксалин **15**, пирроло[2,3-б]хиноксалин **17** и фурано[2,3-б]хиноксалин **16**. Отсутствие в ИК спектре полосы поглощения  $\nu_{C=NH}$  в области  $3300-3400\text{ см}^{-1}$  и наличие в спектрах ЯМР  $^{13}C$  сигналов от 16 углеродных атомов в виде дублетов и 6 синглетов, и отсутствие сигнала  $sp^3$  гибризованного атома углерод исключает структуры фурано[2,3-б]хиноксалина **16** и пирроло[2,3-б]хиноксалина **17**, также их СН таутомеров.



Отсутствие атома серы в имидазохиноксалине **15**, полученном при нагревании тиоцианата **4** в ДМСО, по-видимому, объясняется окислением ДМСО промежуточно образующегося соединения **11** до сульфиновой кислоты и последующего десульфурирования до имидазохиноксалина **15**. Действительно, нагревание соединения **11** в растворе ДМСО приводит к трициклу **15**.



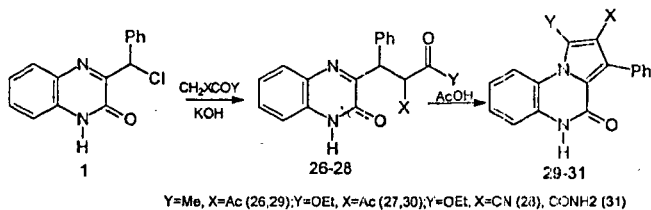
Ретросинтетический анализ структуры имидазо[1,5-а]хиноксалинов позволил разработать и другие методы синтеза этих соединений, базирующиеся на реакциях производных хиноксалинов и неорганических гетерокумуленов ( $\text{KSCN}$ ,  $\text{KNCO}$ ,  $\text{CS}_2$ ). Синтез имидазохиноксалинов с привлечением таких удобных и доступных реагентов отсутствовал. Взаимодействие хиноксалина **1** с  $\text{KSCN}$  в ДМФА дает смесь двух имидазохиноксалинов **11** и **12**, а реакция с  $\text{KNCO}$  в этих условиях приводит к имидазохиноксалину **18** без примеси изомерного оксазолохиноксалина **19**.

Следующий рассматриваемый нами подход требовал разработки методов получения 3-( $\alpha$ -аминобензил)хиноксалинона. Среди нескольких опробованных методов наиболее результативным оказалась реакция Штаудингера: гидрохлорид амина **22** был получен на основе хлорида **1** через азид **20** и соединение **21** с хорошим суммарным выходом. Взаимодействие аминохиноксалина **22** с синтетическими эквивалентами различных

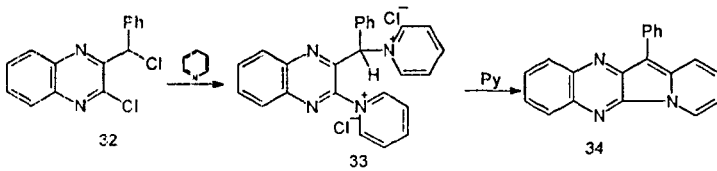
одноуглеродных синтонов – сероуглеродом, ароматическими альдегидами, триэтилортоформатом, уксусным ангидридом приводит с высокими выходами к замещенным имидазохиноксалинам 11, 15, 23-25.

### Пирролохиноксалины

Из логики органического синтеза следует, что использование в реакциях с 3- $\alpha$ -хлорбензилхиноксалинами вместо серных и азотистых нуклеофилов, которые привели триазоло- и имидазохиноксалинам, C-нуклеофилов должно привести к углеродным аналогам этих трициклов – пирроло[1,2-а]хиноксалинам. Взаимодействие хиноксалина 1 с ацетилацетоном, ацето- и цианоксусными эфирами в присутствии оснований приводит к алкилированию последних с образованием хиноксалина 26 и диастереомерных пирролохиноксалинов 27 и 28, содержащих  $-C(O)CH_2-$  группу, энольная форма которого соответствует синтону  $^+C=C^-$ , являющемуся карбоаналогом донорных синтонов  $^+C-S^-$ ,  $^+C=N^-$ , способную подвергаться внутримолекулярной циклизации. Действительно, при кипячении в уксусной кислоте эти соединения претерпевают внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролохиноксалинов 29-31. При этом, следует отметить, что из хиноксалинов 27 и 28 образуется по одному продукту – продукту конденсации пирролохиноксалина с сложной группой (а не кетонной или нитрильной) и происходит элиминирование молекулы воды, а не спирта. Нитрильная группа в хиноксалине 28 в условиях реакции подвергается гидролизу до амидной.



Другой разработанный нами метод синтеза пирролохиноксалинов базируется на редкой в ряду гетероциклических соединений реакции – викариозном нуклеофильном замещении атома водорода. Дипиридиниевая соль 33, образующаяся при стоянии раствор дихлорхиноксалина 32 в пиридине, при кипячении в пиридине образует 12-фенилиндолзиноксалин 34, при этом роль викария играет молекула пиридина.



Таким образом, во всех рассмотренных выше реакциях для замыкания конденсированных трициклических систем тем или иным способом была использована 3-хлор-зильная функция в 2-оксо-1,2-дигидрохиноксалиновой системе, которая значительно повышает синтетический потенциал последней вследствие возможности легкого введения атома хлора различных структурных фрагментов, способных участвовать в нелировании разнообразных гетероциклических систем к а и в сторонам оксалинового цикла.

### 1,2-Дигидро-2-оксо-3-бензоилхиноксалин и его превращения

Трансформация α-хлорбензильной функции в бензоильную, способную участвовать в разнообразных реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, позволило бы расширить арсенал таких фрагментов, а наличие в 3-бензоил-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалине 13 β-дикарбонильной системы еще более расширяет синтетические возможности этого гетероциклического кетона. На основе реакции Корнблюма по схеме со-де-гидро-дизамещения в 3-(α-X-бензил)хиноксалинонах (X=Cl, SCN, N<sub>3</sub>), а также средством кислотного расщепления азида 20 мы разработали несколько препаративных методов получения 3-бензоилхиноксалина 13.

Результат взаимодействия бензоилхиноксалина 13 с гидразинами зависит от природы заместителей в гидразине и условий проведения реакции (температура, растворитель, среда, кислотность среды) и приводит либо к гидразонам 35-39, либо к продуктам конденсации по обеим карбонильным группам – пироло[3,4-b]хиноксалинам (флавозолам). С помощью комплекса спектральных методов показано, что гидразоны с R=H, C(S)NH<sub>2</sub> входят в гидразонной форме А, а с R=Ar в азоформе Б.

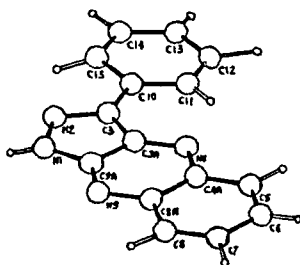
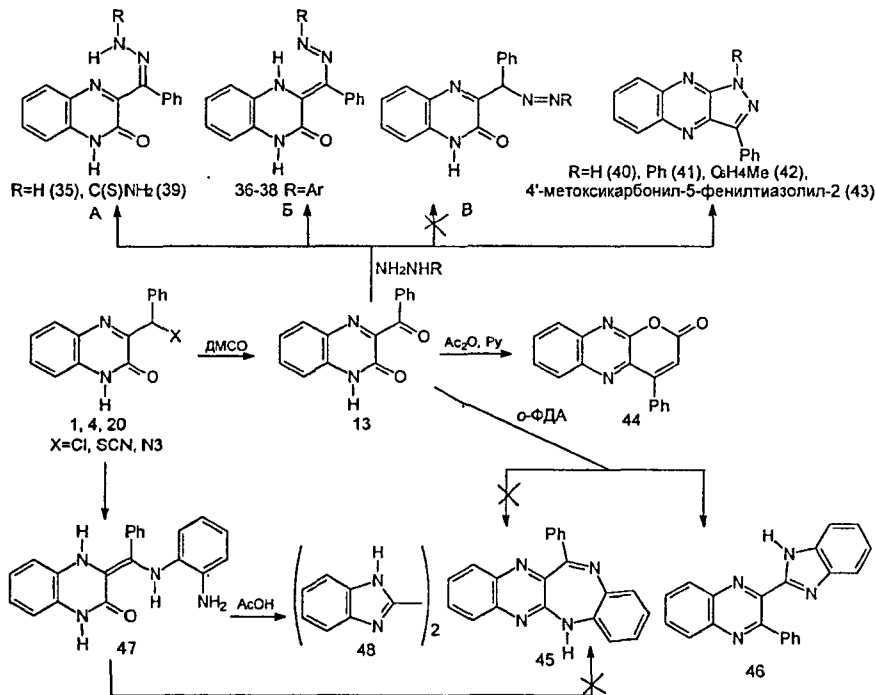


рис. 1. Геометрия молекулы 40.

Обработка гидразонов уксусной кислотой приводит флавазолам 40-42, при этом наличие во флавазоле 40 подвижного атома водорода допускает реализацию четырех таутомernih форм с протоном у атомов N1, N4, N9 и C3. С помощью комплекса спектральных методов и РСИ показано, что флавазол 40 в растворах  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-d}_6$  и в кристаллической фазе существует в виде N1-H таутомера (рис. 1). Гидразон 39 циклизуется пируватом 9 во флавазол 43 с триазольным заместителем.



При попытке ацетилирования бензоилхиноксалина **13** уксусным ангидридом в присутствии пиридина происходит замыкание цикла с образованием  $\alpha$ -пироно[5,6-*b*]хиноксалина **44**. Учитывая возможность наличия в равновесии с лактамом **13** его лактимного таутомера и образования *o*-ацетилпроизводного соединения **13** на первой стадии реакции, это превращение можно рассматривать как вариант получения кумаринов по Костанецкому-Робинсону, являющегося, в свою очередь, частным случаем реакции Перкина.

Взаимодействие 3-бензоил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалина с *o*-ФДА в кипящей уксусной кислоте приводит к отщеплению двух молей воды, однако образующееся соединение является не бензодиазепинохиноксалином **45**, а его структурным изомером – 3-фенил-2-бензимидазолхиноксалином **46**, однозначно структуру которого удалось установить только с помощью РСИ (рис. 2).

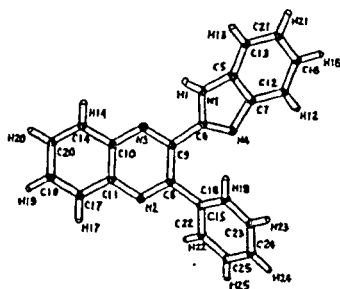


рис. 2. Геометрия молекулы **46**.

Хиноксалиновый цикл в исходном соединении сужается до бензимидазольного, а новая хиноксалиновая система формируется из *o*-ФДА, третьего атома углерода и атома углерода кетонной группы исходного соединения **13**. Таким образом, взаимодействие 3-бензоил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалином с *o*-ФДА привело к протеканию хиноксалино-бензимидазольной перегруппировки. С целью выяснения возможности протекания аналогичной перегруппировки среди других производных 3-замещенных хиноксалинонов из хлорида **1** и *o*-ФДА было получено соединение **47**, которое в тех же условиях, что и в предыдущем случае, претерпевает хиноксалино-бензимидазольную перегруппировку с элиминированием бензилиденового фрагмента и превращается в бисбензимидазол **48**, что еще раз подтверждает участие *o*-ФДА в перегруппировочных процессах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование синтетических возможностей 3- $\alpha$ -(*o*-бензил)-1,2-дигидро-2-оксохиноксалинов {X = SCN, SC(NR)NHR, N<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHR, NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-*o* и др.}, получаемых на базе реакций 3-( $\alpha$ -хлорбензил)-1,2-дигидро-2-оксохиноксалинов с нуклеофильными реагентами. В результате этих исследований выявлена зависимость направления реакций и структура образующихся продуктов от природного заместителя X и условий проведения реакций. Установлено, что внутримолекулярная циклизация 3-( $\alpha$ -изотиоуреидо- и тиоцианобензил)хиноксалинов, конденсация 3-( $\alpha$ -хлорбензил)хиноксалинов с тиомочевинами и метилового эфира фенилхлорпириновиноградной кислоты с KSCN и *o*-ФДА приводит к образованию тиазоло[3,4-*a*]хиноксалинов; меж- и внутримолекулярная циклизация 3-( $\alpha$ -хлор-, тиоциано-, аминокобензил)хиноксалинов приводит к образованию имидазо[1,5-*a*]хиноксалинов; внутримолекулярная циклизация 3-( $\alpha$ -ацетил- и этоксикарбонилметилбензил)хиноксалинов приводит к образованию пирроло[1,2-*a*]хиноксалинов.
2. Найдено, что направление реакций, протекающих при термоллизе 3-( $\alpha$ -тиоцианобензил)-1,2-дигидро-2-оксохиноксалина определяется условиями его проведения и приводит к различным представителям тиазоло[3,4-*a*] и имидазо[1,5-*a*]хиноксалинов и к 3-бензоилхиноксалинону.
3. Обнаружено викариозное нуклеофильное замещение водорода – редкая реакция в ряду гетероароматических соединений, которое протекает в системе 3-( $\alpha$ -хлорбензил)-2-хлорхиноксалин – пиридин и приводит к пидолизнохиноксалинону.
4. В условиях реакции Корнблума по схеме оксо-де-гидро хлор (тиоциано, азидо) замещения разработаны высокоэффективные методы получения ключевого исходного для синтеза конденсированных [b]хиноксалинов – 3-бензоилхиноксалинона, который с уксусным ангидридом в условиях реакции Костензского-Робинсона формирует 4-фенил- $\alpha$ -пирроно[5,6-*b*]хиноксалин, а его взаимодействие с гидразинами приводит к гидразонам 3-бензоилхиноксалинона, существующим в гидразонной и азоформе, и легко циклизующихся в кислой среде в пиазоло[3,4-*b*]хиноксалины (флавазолы).
5. В ряду 3-замещенных хиноксалинонов обнаружены хиноксалино-бензимидазольные перегруппировки. Взаимодействие 3-бензоилхиноксалинона с *o*-ФДА неожиданно

протекает с образованием 2-(2'-бензимидазолил)-3-фенилхиноксалина, при этом иноксалиновый цикл исходного соединения сужается до бензимидазольного, а новая иноксалиновая система формируется из *o*-ФДА. 3- $\alpha$ -(2'-N-аминофениламино)бензилиден-2-оксо-1,4-дигидрохиноксалин в кипящей уксусной кислоте и при термоллизе претерпевает циклодегидратацию с элиминированием энзилиденевого фрагмента и превращается в 2,2'-бисбензимидазол.

Разработанные методы могут быть рекомендованы в качестве препаративных методов получения труднодоступных конденсированных систем тиазоло[3,4-а]хиноксалинов, имидазо[1,5-а]хиноксалинов, пирроло[1,2-а]хиноксалинов.

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах:**

Mamedov V.A., Mustakimova L.V., Valeeva V.N., Nurkhametova I.Z., Kalinin A.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Berdnikov E.A., Levin Y.A. / Regulation of Regioselectivity in the Heterocycles Synthesis on the Base of Darzens Condensation Products and Binucleophiles. // The seventh international Kyoto conference on new aspects of organic chemistry (IKCOC-7) – Kyoto –Japan – 1997 – P.358.

Калинин А.А., Мамедов В.А., Левин Я.А. / 3-( $\alpha$ -Тиоцианобензил) -1,2-дигидрохиноксалинон в синтезе конденсированных гетероциклов. // Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. – Петербург. – 1998. – С. 102.

Мамедов В.А., Калинин А.А., Губайдуллин А.Т., Нурхаметова И.З., Литвинов И.А., Левин Я.А. / 1-Имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-а]хиноксалины. Ретросинтетический подход. // ХГС. – 1999. – № 12. – С. 1664-1680.

Калинин А.А., Мамедов В.А., Левин Я.А. / 1-Имино-3-арил-4-оксо-4,5-дигидротиазоло[3,4-а]хиноксалины на основе 3- $\alpha$ -изотиаурендобензил- и 3- $\alpha$ -тиоцианобензилхиноксалин-2-онов Ретросинтетический подход. // XX Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы. – Казань – 1999. – С. 99.

Калинин А.А., Мамедов В.А., Левин Я.А. / Хиноксалино-бензимидазольная перегруппировка. // ХГС (в печати, регистр. №54р/99).

Калинин А.А., Мамедов В.А., Ризванов И.Х., Ефремов Ю.Я., Левин Я.А. / Циклодегидратация 3- $\alpha$ -(2'-аминофениламино)бензилиден-2-оксо-1,4-дигидрохиноксалина в 2,2'-

- бисбензимидазол с элиминированием бензилиденового фрагмента. // ХГС. – 2000. – № 2. – С. 166-167.
7. Калинин А.А., Мамедов В.А., Левин Я.А. / Би-, три-, тетрациклические конденсированные системы на основе 3-замещенных хиноксалинов. // Молодежная научная школа по органической химии. – Екатеринбург. – 2000. – С. – 38.
8. Калинин А.А., Мамедов В.А., Ризванов И.Х., Левин Я.А. / Внутримолекулярное викариозное нуклеофильное замещение в декатионе 2-пиридинио-3-( $\alpha$ -пиридиниобензил)хиноксалина. // ХГС (в печати, регистр. №25p/2000).
9. Мамедов В.А., Калинин А.А., Ризванов И.Х., Азанчеев Н.М., Ефремев Ю.Я., Левин Я.А. / Имидазо[1,5-а]- и тиазоло[3,4-а]хиноксалины на основе 2-оксо-3-( $\alpha$ -тиоцианобензил)-1,2-дигидрохиноксалина. // ХГС (в печати, регистр. №51/2000).
10. Мамедов В.А., Калинин А.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Левин Я.А. // 2-Оксо-3-бензоил-1,2-дигидрохиноксалин в реакции Костанецкого-Робинсона. Синтез и строение 2-оксо-4-фенилпирано[2,3-б]хиноксалина. // ХГС (в печати, регистр. №52/2000).
11. Мамедов В.А., Калинин А.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Левин Я.А. /  $\alpha$ -Замещенные 3-бензил-1,2-дигидро-2-оксохиноксалины в реакции Корнблума. Синтез и строение 3-бензоил-2-оксо-1,2-дигидрохиноксалина. // ХГС (в печати, регистр. №77/2000).



---

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет №1. Формат 60\*84 1/16.

Объем 1.0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 40.

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,  
г. Казань, ул. Кремлевская, 18.