

**В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Н. А. Целищева, А. С. Иванов,  
Н. В. Зык**

### **ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ ПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОВ**

Изучено взаимодействие с трифторуксусным ангидридом пирроло[1,2-*a*]пирозинов, содержащих в положении 1 алкильный, арильный или аралкильный заместители. Показано, что возможно образование продуктов трифторацетилирования как по пиррольному кольцу, так и по алкильной или аралкильной группам в положении 1. В случае трифтор-ацетилирования пирроло[1,2-*a*]пирозинов, содержащих в положении 1 заместитель, более объемный, чем метильный, и не содержащих заместителей в положении 6 ( $\alpha$ -положение пиррольного кольца), преимущественно образуются продукты электрофильного замещения по положению 6.

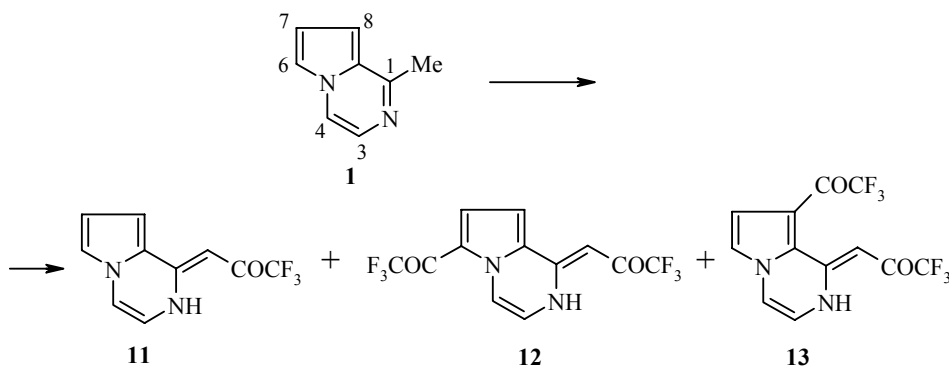
**Ключевые слова:** пирроло[1,2-*a*]пирозин, трифторуксусный ангидрид, трифторацетилирование.

Бициклическая ароматическая система пирроло[1,2-*a*]пирозина является малоизученной, возможно, вследствие ее относительной труднодоступности и относительно малой реакционной способности. Об относительной устойчивости системы пирроло[1,2-*a*]пирозина к действию слабых электрофильных агентов говорит, например, тот факт, что 1,7-диметилпирроло[1,2-*a*]пирозин при кипячении с избытком уксусного ангидрида в течение 24 ч образует 6-ацетилпроизводное с выходом всего 16% [1]. Бромирование незамещенного пирроло[1,2-*a*]пирозина приводит к образованию смеси 8-бром- и 6,8-дибромзамещенных производных в соотношении 1:1 [2, 3], а формилирование данной модели, как утверждают авторы [2], приводит с выходом 60% к 8-формилпирроло[1,2-*a*]пирозину, однако приведенный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  данного соединения заставляет сомневаться в правильности идентификации его структуры. В более ранней работе попытка формилирования по Вильсмайеру–Хааку незамещенного пирроло[1,2-*a*]пирозина не удалась [3]. Не удалась также попытки получить нитрозо- или азопроизводные пирроло[1,2-*a*]пирозинов в реакциях с азотистой кислотой и хлоридом фенилдиазония [4].

В связи с изложенным выше представлялось интересным систематически исследовать поведение пирроло[1,2-*a*]пирозинов **1–10** в реакциях с электрофилами, например, в реакциях ацилирования более сильным, чем уксусный ангидрид, ацилирующим агентом – трифторуксусным ангидридом. Трифторацетильный катион является достаточно сильным электрофилом. Так, например, ацилирование пирролов трифторуксусным ангидридом быстро протекает при 0 °С [5]. Ранее нами было показано, что

дипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазина образуют с избытком трифторуксусного ангидрида дитрифторацетильные производные в качестве основных продуктов реакции уже при комнатной температуре [6], в случае же 3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазинов ситуация значительно усложняется, и направление реакции зависит от строения исходных соединений и соотношения субстрат–реагент [7].

В молекуле 1-метилпирроло[1,2-*a*]пиазина (**1**)  $\alpha$ -положение пиррольного кольца свободно и можно было ожидать, что при взаимодействии с трифторуксусным ангидридом наиболее вероятным продуктом реакции будет 6-трифторацетилпирроло[1,2-*a*]пиазин (аналогично реакции ацилирования уксусным ангидридом [1]). Однако в результате взаимодействия соединения **1** с 2,5-кратным избытком трифторуксусного ангидрида в бензоле (метод А) из реакционной смеси были выделены три вещества, которым по совокупности данных спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии было приписано строение 1,2-дигидро-1-(2-оксо-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиазина (**11**), 1,2-дигидро-6-(трифторацетил)-1-(2-оксо-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиазина (**12**) и 1,2-дигидро-8-(трифторацетил)-1-(2-оксо-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиазина (**13**).

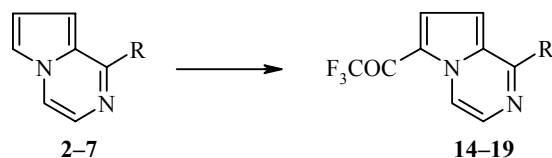


Аналогичные результаты трифторацетилирования – образование трифторацетонилзамещенных производных – были получены ранее для ряда метилзамещенных азинов [8], таких, например, как пиридин или пиримидин. Было показано, что пиридин промотирует данную реакцию.

При ацилировании соединения **1** 2,5-кратным избытком трифторуксусного ангидрида в присутствии пиридина (метод Б) выход продукта реакции **11** увеличивается, а выходы соединений **12** и **13** уменьшаются до следовых количеств. Увеличение количества реагента до 10-кратного избытка и времени реакции ацилирования до 3 сут (методы В и Г) приводит к образованию только дитрифторацетилпроизводных **12** и **13** (табл. 1–3).

Трифторацетилирование пирроло[1,2-*a*]пиазинов со свободным  $\alpha$ -положением пиррольного кольца и с отличным от метильного заместителем в положении 1 протекает селективно с образованием трифторацетильных производных по  $\alpha$ -положению пиррольного кольца. Так, соединения **2–7**, дают, соответственно, 1-этил-, 1-пропил-, 1-(2-пропил)-, 1-фенил-,

1-(2-тиенил)- и 1-циклопентил-6-(трифторацетил)пирроло[1,2-*a*]пиазины **14–19**, причем проведение реакции в присутствии пиридина приводит к увеличению выходов продуктов реакции (табл. 1).



**2, 14** R = Et, **3, 15** R = Pr, **4, 16** R = *i*-Pr, **5, 17** R = Ph, **6, 18** R = 2-Th, **7, 19** R = *c*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

Таким образом, замена метильного заместителя в положении 1 пирроло[1,2-*a*]пиазинов на более объемный меняет направление реакции. Похожая закономерность наблюдается и при трифторацетилировании 3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазинов [7].

Т а б л и ц а 1

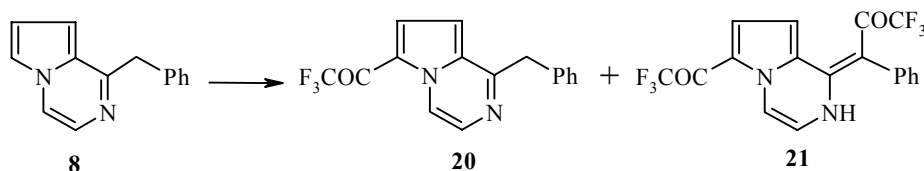
Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, % (метод)
		С	Н	N		
<b>11</b>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>52.22</u>	<u>2.84</u>	<u>12.06</u>	145–146	32 (А), 44 (Б)
		52.64	3.09	12.28		
<b>12</b>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>44.52</u>	<u>1.65</u>	<u>8.84</u>	240–250 (с разл.)	11 (А), 2 (Б), 31 (В), 78 (Г)
		44.46	1.87	8.64		
<b>13</b>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>44.15</u>	<u>1.94</u>	<u>8.35</u>	230–240 (с разл.)	12 (А), 3 (Б), 34 (В), 14 (Г)
		44.46	1.87	8.64		
<b>14</b>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>53.97</u>	<u>3.67</u>	<u>11.89</u>	82–84	37 (А), 60 (Б)
		54.55	3.75	11.57		
<b>15</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>55.69</u>	<u>4.18</u>	<u>11.12</u>	108–110	51 (А), 59 (Б)
		56.25	4.33	10.93		
<b>16</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>55.89</u>	<u>4.27</u>	<u>10.54</u>	88–90	87 (А), 98 (Б)
		56.25	4.33	10.93		
<b>17</b>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>61.87</u>	<u>3.25</u>	<u>9.59</u>	112–114	94 (А), 64 (Б)
		62.07	3.13	9.65		
<b>18</b>	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	<u>52.58</u>	<u>2.45</u>	<u>9.38</u>	116–117	50 (А), 70 (Б)
		52.70	2.38	9.46		
<b>19</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>59.65</u>	<u>4.50</u>	<u>9.85</u>	40–42	63 (Б)
		59.57	4.64	9.92		
<b>20</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>63.57</u>	<u>3.46</u>	<u>9.26</u>	86–88	69 (Б)
		63.16	3.64	9.21		
<b>21</b>	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>52.54</u>	<u>2.58</u>	<u>6.72</u>	176–180 (с разл.)	9 (Б)
		54.01	2.52	7.00		
<b>22</b>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>54.19</u>	<u>3.63</u>	<u>11.62</u>	214–215	4 (А), 46 (Б)
		54.55	3.75	11.57		
<b>23</b>	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>47.25</u>	<u>3.10</u>	<u>7.06</u>	212–214 (с разл.)	6 (А), следы (Б), 67 (В), 66 (Г)
		46.17	2.38	8.28		
<b>24</b>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>49.25</u>	<u>4.09</u>	<u>10.55</u>	144–146	64 (А)
		50.77	4.64	10.77		
<b>25</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>55.89</u>	<u>4.44</u>	<u>10.74</u>	126–128	5 (Б)
		56.25	4.33	10.93		

## Масс-спектры соединений 11–25

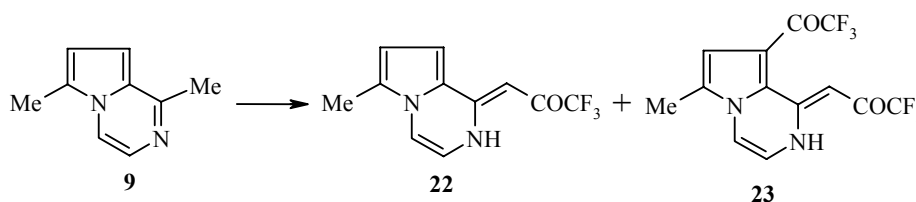
Соединение	<i>m/z</i> ( <i>I</i> , %)
11	228 [M] <sup>+</sup> (79.55), 160 (10.79), 159 (100), 132 (7.95), 131 (59.66), 104 (27.84), 103 (9.09), 78 (14.77), 77 (18.18)
12	324 [M] <sup>+</sup> (71.40), 255 (100), 227 (19.28), 158 (27.64), 130 (17.22)
13	324 [M] <sup>+</sup> (86.07), 255 (100), 227 (77.27), 177 (53.98), 158 (48.57), 130 (19.99), 103 (19.95), 79 (19.62)
14	242 [M] <sup>+</sup> (94.34), 241 (59.82), 173 (100), 145 (24.53), 144 (22.37), 117 (17.65), 91 (24.15), 86 (21.76), 69 (12.26), 64 (14.77), 63 (17.94)
15	256 [M] <sup>+</sup> (33.14), 255 (16.51), 241 (42.69), 229 (18.91), 228 (100), 187 (15.87), 159 (29.26), 158 (19.92), 144 (17.48), 131 (28.17), 117 (10.49), 103 (10.93), 90 (12.03), 77 (19.19)
16	256 [M] <sup>+</sup> (100), 241 (77.63), 228 (53.22), 214 (12.04), 187 (31.79), 158 (6.00), 144 (15.16), 89 (5.62)
17	290 [M] <sup>+</sup> (74.50), 221 (100), 193 (32.15), 192 (29.28), 168 (36.44), 140 (20.29), 139 (20.27), 70 (21.36), 63 (25.93), 51 (18.52)
18	297 (14.06), 296 [M] <sup>+</sup> (73.05), 227 (100), 199 (21.88), 159 (18.72), 155 (10.59), 114 (12.56), 69 (19.39), 64 (18.37), 57 (18.28), 44 (91.90)
19	282 [M] <sup>+</sup> (26.30), 253 (25.49), 242 (19.75), 241 (100), 156 (31.45), 144 (25.48), 58 (22.77), 44 (24.34), 43 (51.08)
20	304 [M] <sup>+</sup> (43.48), 303 (100), 235 (13.66), 207 (25.13), 206 (35.25), 205 (21.45)
21	400 [M] <sup>+</sup> (83.19), 331 (100), 303 (43.69), 206 (60.60), 205 (78.90), 117 (21.88)
22	242 [M] <sup>+</sup> (72.17), 173 (100), 145 (64.88), 118 (31.86), 91 (12.57), 77 (14.14), 73 (16.52), 72 (20.40), 63 (18.19), 51 (18.07)
23	338 [M] <sup>+</sup> (46.69), 269 (100), 241 (75.72), 191 (39.20), 172 (54.41), 171 (26.75), 86 (29.65), 69 (30.80), 63 (41.70)
24	147 (32.64), 146 (96.11), 145 (100), 104 (16.58), 69 (44.95), 51 (19.33), 45 (25.15)
25	256 [M] <sup>+</sup> (27.88), 188 (15.20), 187 (100), 159 (15.49), 93 (20.22), 78 (25.17), 63 (30.01)

Следует отметить, что ацилирование 1-бензилпирроло[1,2-*a*]пиазина (**8**) трифторуксусным ангидридом протекает не столь однозначно и приводит к образованию как преобладающего 6-трифторацетильного производного – 1-(фенилметил)-6-(трифторацетил)пирроло[1,2-*a*]пиазина (**20**) (с выходом 69%), так и дитрифторацетильного производного – 6-(трифторацетил)-1-(2-оксо-1-фенил-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиазина (**21**) (выход 9%).



В пирроло[1,2-*a*]пиразинах, замещенных по  $\alpha$ -положению пиррольного кольца, наблюдается аналогичная зависимость результата трифторацетилирования от строения заместителя в положении 1 исходного пирроло[1,2-*a*]пиразина.

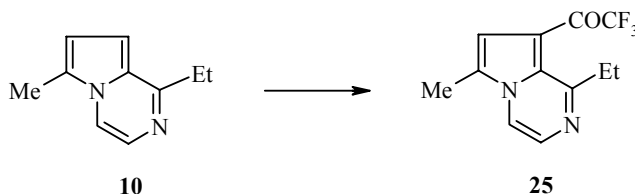
Так, при взаимодействии 1,6-диметилпирроло[1,2-*a*]пиразина (**9**) с трифторуксусным ангидридом (метод А) нами было получено два продукта трифторацелирования, аналогичных соединениям **12** и **13**, с небольшими выходами: 1,2-дигидро-6-метил-1-(2-оксо-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиразин (**22**) с выходом 4% и 1,2-дигидро-6-метил-8-(трифторацетил)-1-(2-оксо-3,3,3-трифторпропилиден)пирроло[1,2-*a*]пиразин (**23**) с выходом 6%.



Кроме соединений **22** и **23** из реакционной смеси был выделен трифторацетат 1,6-диметилпирроло[1,2-*a*]пиразиния (**24**), являющийся, по-видимому, результатом взаимодействия исходного пирролопиразина **9** и образующейся в процессе реакции трифторуксусной кислоты. Образование аналогичного побочного продукта – трифторацетата 2-метил-3Н-индолизиния – ранее наблюдалось при трифторацетилировании 2-метилиндолизина [9]. При проведении реакции в присутствии пиридина, связывающего кислоту, образования соединения **24** не наблюдается.

Ацилирование пирроло[1,2-*a*]пиразина **9** трифторуксусным ангидридом в присутствии пиридина (метод Б) приводит преимущественно (с выходом 46%) к монотрифторацетильному производному **22**, а значительное увеличение избытка реагента и времени реакции (методы В и Г) приводит к образованию соединения **23** с хорошими выходами (66–67%).

При взаимодействии 1-этил-6-метилпирроло[1,2-*a*]пиразина (**10**) с трифторуксусным ангидридом образуется смесь продуктов ацилирования, из которой в индивидуальном виде с небольшим выходом удалось выделить только одно вещество. На основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии ему приписано строение 6-метил-8-(трифторацетил)-1-этилпирроло[1,2-*a*]пиразина (**25**).



Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
1	2	3
11	$\text{CDCl}_3$	5.99 (1H, с, $\text{CHCOCF}_3$ ); 6.80 (1H, д, $J_{34} = 5.4$ , H-3); 6.82 (1H, д, д, $J_{76} = 2.6$ , $J_{78} = 4.3$ , H-7); 7.10 (1H, д, $J_{87} = 4.3$ , H-8); 7.34 (1H, д, $J_{43} = 5.4$ , H-4); 7.38 (1H, д, д, $J_{67} = 2.6$ , $J_{68} = 1.0$ , H-6)
	Ацетон- $d_6$	6.04 (1H, с, $\text{CHCOCF}_3$ ); 6.86 (1H, д, д, $J_{76} = 2.6$ , $J_{78} = 4.2$ , H-7); 7.24 (1H, д, $J_{34} = 5.6$ , H-3); 7.33 (1H, д, $J_{87} = 4.2$ , H-8); 7.74 (1H, д, д, $J_{67} = 2.6$ , $J_{68} = 1.3$ , H-6); 7.84 (1H, д, $J_{43} = 5.6$ , H-4)
12	Ацетон- $d_6$	6.31 (1H, с, $\text{CHCOCF}_3$ ); 7.57 (1H, д, д, $J_{78} = 4.8$ , $J_{84} = 0.55$ , H-8); 7.64 (1H, д, $J_{34} = 5.6$ , H-3); 7.77 (1H, д, к, $J_{78} = 4.8$ , $J_{\text{H-F}} = 2.1$ , H-7); 8.83 (1H, д, д, $J_{43} = 5.6$ , $J_{48} = 0.6$ , H-4)
13	Ацетон- $d_6$	7.51 (1H, м, H-7), 7.52 (1H, с, $\text{CHCOCF}_3$ ); 7.63 (1H, д, $J_{34} = 5.4$ , H-3); 7.93 (1H, д, $J_{67} = 3.2$ , H-6); 8.06 (1H, д, $J_{43} = 5.4$ , H-4)
	ДМСО- $d_6$	7.35 (1H, с, $\text{CHCOCF}_3$ ); 7.46 (1H, м, H-7); 7.56 (1H, д, $J_{34} = 5.4$ , H-3); 7.95 (1H, д, $J_{67} = 3.3$ , H-6); 8.03 (1H, д, $J_{43} = 5.4$ , H-4)
14	$\text{CDCl}_3$	1.44 (3H, т, $J = 7.5$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.14 (2H, к, $J = 7.5$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.91 (1H, д, $J_{87} = 5.2$ , H-8); 7.70 (1H, м, H-7); 8.05 (1H, д, $J_{34} = 5.0$ , H-3); 9.40 (1H, д, $J_{43} = 5.0$ , H-4)
	Ацетон- $d_6$	1.40 (3H, т, $J = 7.4$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.16 (2H, к, $J = 7.5$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.16 (1H, д, $J_{87} = 5.0$ , H-8); 7.78 (1H, м, H-7); 8.12 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.36 (1H, д, $J_{43} = 4.7$ , H-4)
15	Ацетон- $d_6$	1.01 (3H, т, $J = 7.5$ , $\text{CH}_3$ ); 1.88 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.08 (2H, т, $J = 7.5$ , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.16 (1H, д, д, $J_{87} = 5.0$ , $J_{84} = 0.8$ , H-8); 7.77 (1H, д, к, $J_{78} = 5.0$ , $J_{\text{H-F}} = 2.10$ , H-7); 8.09 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.34 (1H, д, $J_{43} = 4.7$ , H-4)
16	$\text{CDCl}_3$	1.43 (6H, д, $J = 6.8$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.55 (1H, м, $J = 6.8$ , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 6.96 (1H, д, д, $J_{87} = 5.0$ , $J_{84} = 0.8$ , H-8); 7.71 (1H, д, к, $J_{78} = 5.0$ , $J_{\text{H-F}} = 1.9$ , H-7); 8.03 (1H, д, $J_{34} = 4.8$ , H-3); 9.42 (1H, д, $J_{43} = 4.8$ , H-4)
17*	$\text{CDCl}_3$	7.08 (1H, д, д, $J_{87} = 5.0$ , $J_{84} = 0.8$ , H-8); 7.55–7.58 (3H, м, H- <i>p</i> , m Ph); 7.74 (1H, д, к, $J_{78} = 5.0$ , $J_{\text{H-F}} = 2.0$ , H-7); 7.92 (2H, м, H- <i>o</i> Ph), 8.21 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.53 (1H, д, д, $J_{43} = 4.7$ , $J_{48} = 0.8$ , H-4)
18	Ацетон- $d_6$	7.30 (1H, д, д, $J_{\text{a}\beta} = 5.1$ , $J_{\beta\beta'} = 3.9$ , H- $\beta$ Th); 7.54 (1H, д, д, $J_{87} = 5.0$ , $J_{84} = 0.9$ , H-8); 7.81 (1H, д, д, $J_{\text{a}\beta} = 5.0$ , $J_{\text{a}\beta'} = 1.0$ , H- $\alpha$ Th); 7.91 (1H, д, к, $J_{78} = 5.0$ , $J_{\text{H-F}} = 2.0$ , H-7); 8.09 (1H, д, д, $J_{\beta\beta'} = 3.9$ , $J_{\text{a}\beta'} = 1.0$ , H- $\beta'$ Th); 8.20 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.49 (1H, д, д, $J_{43} = 4.7$ , $J_{48} = 0.9$ , H-4)
19	$\text{CDCl}_3$	1.74–2.19 (8H, м, $-(\text{CH}_2)_4$ ); 3.67 (1H, кв, $J = 8.4$ , $-\text{CH}$ (циклопентил)); 6.96 (1H, д, $J_{87} = 5.1$ , H-8); 7.70 (1H, м, H-7); 8.06 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.40 (1H, д, $J_{43} = 4.7$ , H-4)
20	$\text{CDCl}_3$	4.44 (2H, с, $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 6.86 (1H, д, д, $J_{87} = 4.8$ , $J_{84} = 0.5$ , H-8); 7.23–7.36 (5H, м, Ph); 7.65 (1H, д, к, $J_{78} = 4.8$ , $J_{\text{H-F}} = 1.9$ , H-7); 8.07 (1H, д, $J_{34} = 4.7$ , H-3); 9.43 (1H, д, д, $J_{43} = 4.7$ , H-4)

1	2	3
21	CDCl <sub>3</sub>	5.01 (1H, д, $J_{87} = 5.2$ , H-8); 7.22 (1H, д, $J_{34} = 5.7$ , H-3); 7.27 (1H, д, к, $J_{78} = 5.2$ , $J_{H-F} = 2.0$ , H-7); 7.35–7.53 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 9.00 (1H, д, д, $J_{43} = 5.7$ , H-4)
22	CDCl <sub>3</sub>	2.49 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 5.95 (1H, с, $\underline{\text{CHCOCF}}_3$ ); 6.61 (1H, д, $J_{78} = 4.3$ , H-7); 6.85 (1H, д, $J_{34} = 5.5$ , H-3); 7.05 (1H, д, $J_{87} = 4.3$ , H-8); 7.20 (1H, д, $J_{43} = 5.5$ , H-4)
	Ацетон-d <sub>6</sub>	2.54 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 5.98 (1H, с, $\underline{\text{CHCOCF}}_3$ ); 6.69 (1H, д, д, $J_{87} = 4.3$ , $J_{84} = 0.5$ , H-7); 7.26 (1H, д, $J_{34} = 5.8$ , H-3); 7.28 (1H, д, $J_{78} = 4.3$ , H-8); 7.62 (1H, д, $J_{43} = 5.8$ , H-4)
23	Ацетон-d <sub>6</sub>	2.61 (3H, д, $J = 0.8$ , 6-CH <sub>3</sub> ); 7.32 (1H, м, H-7); 7.44 (1H, с, $\underline{\text{CHCOCF}}_3$ ); 7.64 (1H, д, $J_{34} = 5.5$ , H-3); 7.80 (1H, д, $J_{43} = 5.5$ , H-4)
24	Ацетон-d <sub>6</sub>	2.70 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 2.93 (3H, с, 1-CH <sub>3</sub> ); 7.15 (1H, д, $J_{78} = 4.3$ , H-7); 7.64 (1H, д, $J_{87} = 4.3$ , H-8); 7.68 (1H, д, $J_{43} = 5.5$ , H-4); 8.26 (1H, д, $J_{34} = 5.5$ , H-3)
25	CDCl <sub>3</sub>	1.30 (3H, т, $J = 7.4$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 2.52 (3H, с, 6-CH <sub>3</sub> ); 3.46 (2H, к, $J = 7.4$ , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 7.22 (1H, м, H-7); 7.68 (1H, д, $J_{34} = 4.4$ , H-3); 8.00 (1H, д, $J_{43} = 4.4$ , H-4)

\* ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 107.56, 119.06, 132.84 (C-3,4,8); 116.90 (к,  $J = 289$ , CF<sub>3</sub>); 125.28 (к,  $J = 3.9$ , C-7); 128.65, 128.86 (*o,m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.33 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 136.91 (C-9); 154.06 (C-1); 170.14 (к,  $J = 35.8$ , C=O)

Таким образом, трифторацетилирование пирроло[1,2-*a*]пиазинов с различными заместителями в положении 1 протекает неоднозначно. Строение продуктов реакции определяется природой заместителя: в случае алкильных заместителей в положении 1 возможно образование продуктов замещения по алкильной (аралкильной) группе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C всех полученных соединений зарегистрированы на приборе Varian VXR-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе MS Kratos с энергией ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакций осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Исходные пирроло[1,2-*a*]пиазины **1–10** синтезированы по методике [10].

**Трифторацетилирование пирроло[1,2-*a*]пиазинов** (общая методика). А. Раствор 3 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиазина в 10 мл сухого эфира охлаждают льдом, затем добавляют по каплям при перемешивании раствор 7.5 ммоль трифторуксусного ангидрида в 10 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают 5–7 ч при комнатной температуре, после чего выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт сушат ситами 3 Å, упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (100/160), элюируя бензолом или смесью этилацетат–петролейный эфир, 1 : 3. Соединение перекристаллизовывают из гептана.

Б. Смесь 3 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиазина, 7.5 ммоль пиридина в 10 мл сухого эфира охлаждают льдом и прибавляют по каплям раствор 7.5 ммоль трифторуксусного ангидрида в 10 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают 5–7 ч, далее обрабатывают аналогично методу А.

В. К 3 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиперазина в 10 мл сухого эфира при охлаждении льдом прибавляют по каплям раствор 30 ммоль трифторуксусного ангидрида в 15 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 сут. Далее обрабатывают аналогично методу А.

Г. К смеси 3 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиперазина, 30 ммоль пиридина в 15 мл сухого эфира при охлаждении льдом прибавляют по каплям раствор 30 ммоль трифторуксусного ангидрида в 15 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 сут. Далее обрабатывают аналогично методу А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Buchan, M. Fraser, P. Kong Thoo Lin, *J. Org. Chem.*, **54**, 1074 (1989).
2. J. M. Minguez, M. I. Castellote, J. J. Vaquero, J. L. García-Navio, J. Alvarez-Builla, O. Castaño, *J. Org. Chem.*, **61**, 4655 (1996).
3. W. Paudler, D. Dunham, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 410 (1965).
4. G. Maury, *Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 223 (1977).
5. W. Cooper, *J. Org. Chem.*, **23**, 1382 (1958).
6. В. И. Теренин, Е. Л. Ручкина, К. В. Карапетян, В. М. Мамаев, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 1566 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 1360 (1995)].
7. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Н. А. Целищева, М. А. Ковалкина, А. П. Плешкова, Н. В. Зык, *ХГС*, 431 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 351 (2004)].
8. M. Kawase, M. Teshima, S. Saito, S. Tani, *Heterocycles*, **48**, 2103 (1998).
9. С. И. Бобровский, Д. Е. Лушников, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 1634 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 1360 (1989)].
10. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 763 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 597 (1991)].

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва 119899, Россия  
e-mail: vter@org.chem.msu.ru

Поступило 16.03.2005