

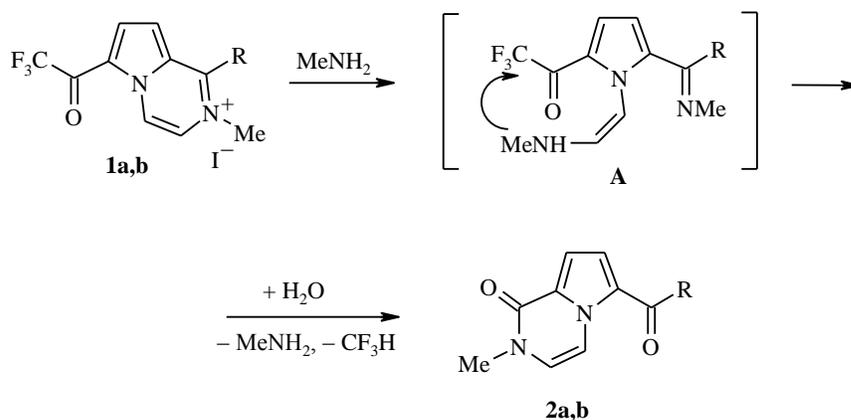
НОВАЯ ЦИКЛОТРАНСФОРМАЦИЯ СОЛЕЙ 6-ТРИФТОРАЦЕТИЛПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНИЯ В ПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОНЫ

Ключевые слова: пирроло[1,2-*a*]пирозин, пирроло[1,2-*a*]пирозин-1, нуклеофильная перегруппировка.

Способность пирозинового цикла к раскрытию под действием нуклеофилов остается малоизученной. Существуют немногочисленные примеры ANRORC реакций с участием 1,4-дiazинового ядра. Одни проходят как нуклеофильное замещение галогена на аминогруппу, например в α -галогенпирозинах [1], другие представляют собой енаминовые перегруппировки в ряду пирроло[1,2-*a*]пирозинов, содержащих в положении 1 метил-еновую или метиновую группу [2, 3].

Нами была обнаружена необычная циклотрансформация пирозинового ядра с сохранением типа гетероциклической системы. Под действием водного раствора метиламина метилиодиды 1-этил- и 1-фенил-6-трифторацетилпирроло[1,2-*a*]пирозиния (**1a,b**) превращаются в соответствующие 6-ацил-2-метилпирроло[1,2-*a*]пирозиноны **2a,b**.

Схема такой перегруппировки, по-видимому, включает первичную атаку нуклеофила по 1 или 3 положению соли **1a,b**. Последующее раскрытие пирозинового цикла приводит к интермедиату **A**, енаминовая группа которого атакует электрофильный центр трифторацетильной группы. Отщепление трифторметана приводит к продуктам **2a,b**.



1, 2 a R = Ph; **b** R = Et

Превращение пирроло[1,2-*a*]пирозиниевых солей в пирроло[1,2-*a*]пирозиноны относится к ANRORC циклотрансформациям неизвестного ранее структурного типа, которые протекают с обменом двух экзоциклических атомов углерода.

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-400 и Bruker Avance 400 (400 МГц) в CDCl_3 при температуре 28 °С, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации электронным ударом 70 эВ. ИК спектры получены на спектрометре UR-20, пленка в CCl_4 . Контроль над прохождением реакций и чистотой продуктов осуществляли при помощи ТСХ на пластинках Alufol в системах бензол, бензол–этилацетат, 1:1.

2-Метилиодиды 6-трифторацетилпирроло[1,2-*a*]пирозиния 1a,b (общая методика). Смесь 3 ммоль соответствующего 1-этил- или 1-фенил-6-трифторацетилпирроло[1,2-*a*]пирозина и 5 мл иодистого метила нагревают в запаянной ампуле 5–7 ч при 70 °С до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячим гептаном.

6-Ацил-2-метилпирроло[1,2-*a*]пирозиноны 2a,b (общая методика). Смесь 1 ммоль четвертичной соли **1a,b** и 5 мл 40% водного раствора метиламина нагревают в запаянной стеклянной ампуле на водяной бане несколько минут до полного растворения соли. Реакционную смесь оставляют на 1 сут до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

6-Бензил-2-метилпирроло[1,2-*a*]пирозин-1 (2a). Выход 78%. Т. пл. 211–212 °С (из ацетона). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1680 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.55 (3H, с, NCH_3); 6.60 (1H, д, $J_{34} = 6.1$, H-3); 7.09 (1H, д, $J_{87} = 3.9$, H-

8); 7.13 (1H, д, $J_{78} = 3.9$, H-7); 7.50 (2H, т, $J = 7.4$, *m*-C₆H₅); 7.60 (1H, т. т., $J = 7.4$, $J = 1.2$, *p*-C₆H₅); 7.82 (2H, м, *o*-C₆H₅), 8.53 (1H, д, $J_{43} = 6.1$, H-4). Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 [M]⁺ (100), 175 (57), 105 (50). Найдено, %: С 71.21; Н 4.74; N 10.90. С₁₅Н₁₂Н₂О₂. Вычислено, %: С 71.42; Н 4.79; N 11.11.

2-Метил-6-пропионилпирроло[1,2-*a*]пиазинон-1 (2b). Выход 35%. Т. пл. 211–212 °С (из ацетона). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640, 1660, 1680 (C=O, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.25 (3H, т, $J = 7.3$, CH₂CH₃); 2.94 (2H, к, $J = 7.3$, CH₂CH₃); 3.51 (3H, с, NCH₃); 6.55 (1H, д, $J_{34} = 6.0$, H-3); 7.11 (1H, д, $J_{87} = 4.3$, H-8); 7.26 (1H, д, $J_{78} = 4.3$, H-7); 8.55 (1H, д, $J_{43} = 6.0$, H-4). Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 204 [M]⁺ (64), 175 (100), 151 (57), 120 (80). Найдено, %: С 63.78; Н 5.20; N 12.67. С₁₁Н₁₂Н₂О₂. Вычислено, %: С 63.70; Н 5.92; N 12.63.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. C. van der Plas, *Tetrahedron*, **41**, 281 (1985).
2. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Е. С. Феоктистова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 921 (1992).
3. В. И. Теренин, А. С. Иванов, *ХГС*, 296 (2005).

В. И. Теренин, А. С. Иванов

Поступило в редакцию 01.07.2005

Московский государственный

*университет им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия*

e-mail: vter@org.chem.msu.ru

ХГС. – 2005. – № 11 – С. 1701
