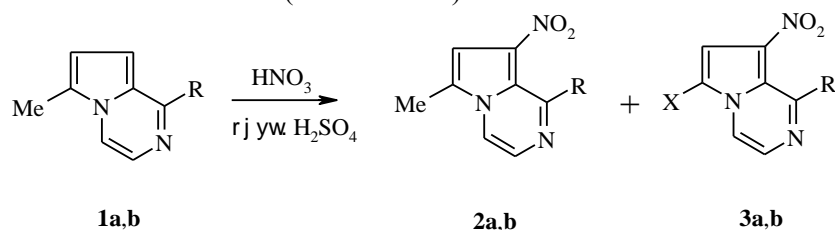


ОКИСЛЕНИЕ БОКОВОЙ ЦЕПИ ПРИ НИТРОВАНИИ 1,6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОВ

Ключевые слова: пирроло[1,2-*a*]пиразины, нитрование, окисление.

При нитровании 1,6-диметилпирроло[1,2-*a*]-пиразина (**1a**) и 6-метил-1-этилпирроло[1,2-*a*]-пиразина (**1b**) [1], наряду с ожидаемыми соответствующими 8-нитропроизводными **2a,b**, были выделены 1-метил-8-нитропирроло[1,2-*a*]-пиразин-6-карбальдегид (**3a**) при использовании азотной кислоты ($d = 1.35$ или $d = 1.42$ г/мл) или (8-нитро-1-этилпирроло[1,2-*a*]-пиразин-6-ил)метанол (**3b**) при нитровании нитрующей смесью с азотной кислотой ($d = 1.42$ г/мл).



1–3 **a** R = Me, **b** R = Et; **3a** X = CHO, **b** X = CH₂OH

Для соединения **3a** характеристичными являются синглет протона формильной группы при 9.92 м. д. в спектре ЯМР ¹H и сигнал карбонильного атома C при 179.89 м. д. в спектре ЯМР ¹³C. В спектре ЯМР ¹H соединения **3b** появляется сигнал при 4.95 м. д., соответствующий двум протонам гидроксиметильной группы.

В масс-спектрах пирроло[1,2-*a*]пирозинов **3a** и **3b** зафиксированы молекулярные ионы [M]⁺ 205 и 221 соответственно. По-видимому, в качестве промежуточных образуются продукты нитрования метильной группы в положении 6 гетероциклов, которые затем под действием серной кислоты превращаются в альдегид или спирт по реакции Нефа [2].

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на приборе Varian VXR-400 (400 МГц), растворитель CDCl₃, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры записаны на приборе Kratos-MS с энергией ионизации 70 эВ.

К охлажденному до 0 °С раствору 2 ммоль пирроло[1,2-*a*]пирозинов **1a** или **1b** в 3 мл конц. H₂SO₄ при перемешивании по каплям прибавляют 6 ммоль азотной кислоты соответствующей концентрации. Перемешивают 72 ч при 20 °С, затем выливают на измельченный лед. Водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают выпавший осадок и промывают его теплой водой. Маточный раствор экстрагируют бензолом, сушат ситами 3 Å. Осадок и упаренный экстракт объединяют и хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl, в системе бензол–этилацетат, 3 : 1.

1,6-Диметил-8-нитропирроло[1,2-*a*]пиразин (2a). Выход 13 (HNO₃ $d = 1.35$ г/мл) и 17% (HNO₃ $d = 1.42$ г/мл), т. пл. 164–166 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.94 (3H, с, 6-CH₃); 3.04 (3H, с, 1-CH₃); 7.32 (1H, с, Н-7); 7.62 (1H, д, *J*₃₄ = 4.27, Н-3); 7.86 (1H, д, *J*₄₃ = 4.27, Н-4). Найдено, %: С 56.36; Н 4.57; N 21.52. C₉H₉N₃O₂. Вычислено, %: С 56.54; Н 4.71; N 21.99.

6-Метил-8-нитро-1-этилпирроло[1,2-*a*]пиразин (2b). Выход 70 (HNO₃ $d = 1.35$ г/мл) и 15% (HNO₃ $d = 1.42$ г/мл), т. пл. 128–130 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.39, CH₂CH₃); 2.49 (3H, с, 6-CH₃); 3.43 (2H, к, *J* = 7.39, CH₂CH₃); 7.34 (1H, с, Н-7); 7.63 (1H, д, *J*₃₄ = 4.78, Н-3); 7.92 (1H, д, *J*₄₃ = 4.78, Н-4). Найдено, %: С 58.34; Н 5.55; N 20.21. C₉H₁₁N₃O₂. Вычислено, %: С 58.54; Н 5.37; N 20.49.

1-Метил-8-нитропирроло[1,2-*a*]пиразин-6-карбальдегид (3a). Выход 10 (HNO₃ $d = 1.35$ г/мл) и 3% (HNO₃ $d = 1.42$ г/мл), т. пл. 204 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.09 (3H, с, 1-CH₃); 8.14 (1H, с, Н-7); 8.18 (1H, д, *J*₃₄ = 4.37, Н-3); 9.51 (1H, д, *J*₄₃ = 4.37, Н-4); 9.92 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 26.64 (CH₃); 117.97 (C₍₇₎); 122.09 (C₍₆₎); 123.82 (C₍₄₎); 125.26 (C₍₈₎); 128.49 (C₍₉₎); 133.79 (C₍₃₎); 154.09 (C₍₁₎); 179.89 (CHO). Найдено, %: С 52.36; Н 3.02; N 20.37. C₉H₇N₃O₃. Вычислено, %: С 52.68; Н 3.41; N 20.49.

(8-Нитро-1-этилпирроло[1,2-*a*]пиразин-6-ил)метанол (3b). Выход 9 (HNO₃ $d = 1.42$ г/мл), т. пл. 144–146 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.34 (3H, т, *J* = 7.28, CH₂CH₃); 3.42 (2H, к, *J* = 7.28, CH₂CH₃); 4.95 (2H, с, CH₂OH); 7.47 (1H, с, Н-7); 7.94 (1H, д, *J*₃₄ = 4.25, Н-3); 8.08 (1H, д, *J*₄₃ = 4.25, Н-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.26 (CH₂CH₃); 31.66 (CH₂CH₃); 56.18 (CH₂OH); 114.07 (C₍₇₎); 115.45 (C₍₄₎); 115.55 (C₍₆₎); 123.11 (C₍₈₎); 124.86 (C₍₉₎); 126.78 (C₍₁₎); 130.53 (C₍₃₎). Найдено, %: С 54.10; Н 4.77; N 18.88. C₁₀H₁₁N₃O₃. Вычислено, %: С 54.29; Н 4.98; N 19.00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Ю. Г. Бундель, *XTC*, 763 (1991).
2. W. E. Noland, *Chem. Rev.*, **55**, 137 (1955).

В. И. Теренин, М. А. Буткевич

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

Поступило в редакцию 06.04.2004

ХГС. – 2005. – № 2. – С. 300.