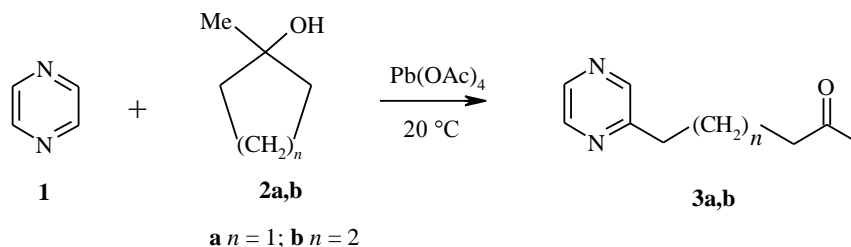


ОКСОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПИРАЗИНА 1-МЕТИЛЦИКЛОАЛКАНОЛАМИ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ключевые слова: 2-(4'- и 5'-оксоалкил)пиразин, пиразин, тетраацетат свинца, третичные циклоалканола, механическая активация, оксоалкилирование.

Реакции в твердой фазе и реакции в отсутствие растворителя в последние годы привлекают к себе повышенное внимание [1, 2].

Ранее мы показали, что твердофазная реакция протонированных пиридина и 4-пиколина с третичными циклическими спиртами, протекающая под действием $Pb(OAc)_4$, приводит к продуктам оксоалкилирования этих гетероциклических соединений с высоким выходом [3]. Однако оксоалкилирование пиразина в аналогичных условиях осуществить не удается.



В настоящей работе предложен новый подход к синтезу 2-(оксоалкил)-пиразинов (таблица), основанный на реакции пиразина **1**, 1-метилцикло-алканола **2a,b** и $Pb(OAc)_4$ в условиях механической активации (отсутствие растворителя, гетерогенная система).

Оксоалкилирование пиразина **1** 1-метилциклобутанолом (**2a**) и 1-метилциклопентанолом (**2b**) под действием $Pb(OAc)_4$

Циклоалканол	Молярное отношение 1 : 2 : $Pb(OAc)_4$: $AcOH^*$	Конверсия** 2a,b , %	Выход*** 3a,b , %
2a	6 : 1 : 1.5 : 0	85	84/99
2a	6 : 1 : 2 : 0	92	92/100
2a	6 : 1 : 2 : 3	96	96/100
2a	6 : 1 : 1.5* ⁴	70	38/54 [4]
2b	6 : 1 : 1.5 : 0	35	33/95
2b	6 : 1 : 2 : 0	40	37/92
2b	6 : 1 : 2 : 3	64	59/92
2b	6 : 1 : 2* ⁴	35	25/73

* Количество циклоалканола **2** – 0.5 ммоль.

** Конверсия $Pb(OAc)_4$ – 100%.

*** Реакция в 10 мл $AcOH$ при 80 °С.

*⁴ Выход на исходный/превращенный **2**.

Для сравнения в таблицу включены также результаты оксоалкилирования пиразина в уксусной кислоте как растворителе без применения механической активации, т. е. в обычно используемых для реакций с участием ацетатов $Pb(IV)$ условиях (гомогенная система) [4].

Из полученных данных следует главный вывод: при механической активации конверсия циклоалканола **2a,b**, выход и селективность образования продуктов оксоалкилирования **3a,b** существенно выше, чем в жидкофазном варианте этой реакции. При добавлении к реагирующим соединениям небольшого количества (0.5 моль/моль пиразина) уксусной кислоты конверсия, выход и селективность возрастают в еще большей степени. В отсутствие растворителя и без применения механической активации реакция не идет.

Общая методика оксоалкилирования. Механическую активацию реакционной смеси (общая масса 1–2 г), состоящей из пиразина **1**, циклоалканола **2**, $Pb(OAc)_4$ и $AcOH$, проводят на вибрационной мельнице с частотой колебания 12 Гц и амплитудой 11 мм в герметически закрытом стальном реакторе объемом ~80 см³. В качестве активирующей насадки используют стальные шары диаметром 12.3 мм и общей массой ~150 г. Продолжительность механического воздействия 4 ч. Затем смесь последовательно обрабатывают эфиром и хлороформом. Объединенные экстракты промывают 3% HCl , водным

раствором NaHCO₃, сушат Na₂SO₄ и выделяют продукт **3**.

2-(4-Оксопентил)пиразин (3a). Т. кип. 62–63 °С (15 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1720 (C=O). Спектр ЯМР ¹³C (200 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 23.02, 34.33 и 42.55 (CH₂), 29.93 (CH₃), 142.30, 144.00 и 144.55 (C₍₃₎, C₍₅₎ и C₍₆₎), 156.93 (C₍₂₎), 208.12 (C=O). По данным спектра ЯМР ¹H вещество идентично описанному ранее [4].

2-(5-Оксоексил)пиразин (3b). Т. кип. 67–69 °С (15 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1715 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, CDCl₃), δ , м. д., J (Гц): 2.01–2.09 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂CO); 2.13 (3H, с, CH₃CO); 2.48 (2H, т, J = 3.45, CH₂CO); 2.82 (2H, т, J = 3.64, CH₂CH₂CH₂CH₂CO); 8.39 и 8.48 (2H, д, J = 1.21, д, J = 0.94, 5-, 6-H); 8.46 (1H, с, 3-H). Спектр ЯМР ¹³C (200 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 23.12, 23.45, 34.53 и 42.66 (CH₂), 29.82 (CH₃), 142.11, 143.98 и 144.45 (C₍₃₎, C₍₅₎ и C₍₆₎), 156.93 (C₍₂₎), 208.10 (C=O). Масс-спектр, m/z : 178 [M]⁺. Найдено, %: С 67.38; Н 7.88; N 15.80. C₁₀H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 67.41; Н 7.86; N 15.73.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32831a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, **100**, 1025 (2000).
2. В. А. Lorsbach, M. J. Kurth, *Chem. Rev.*, **99**, 1549 (1999).
3. Г. И. Никишин, Л. Л. Сокова, Н. И. Капустина, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1068 (2001).
4. Н. И. Капустина, Л. Л. Сокова, А. В. Игнатенко, Г. И. Никишин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1923 (1993).

**Г. И. Никишин, Л. Л. Сокова, В. Д. Махаев^a,
Л. А. Петрова^a, Н. И. Капустина**

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913, Россия
e-mail: nika@ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 23.11.2001

^a*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка Московской обл. 142432, Россия*