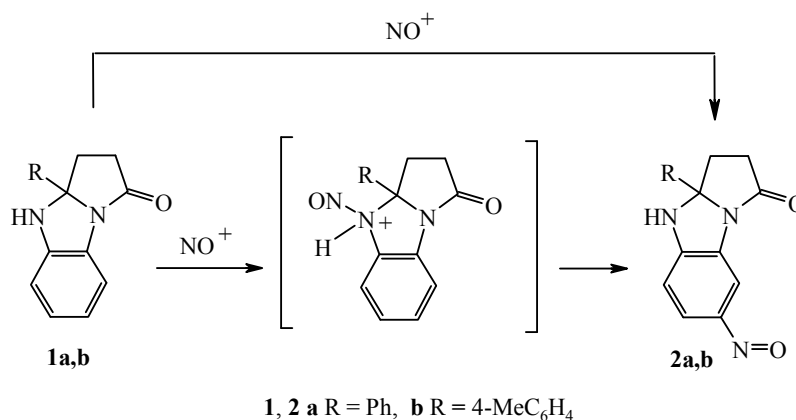


РЕАКЦИЯ НИТРОЗИРОВАНИЯ 3а-ЗАМЕЩЁННЫХ 2,3,3а,4-ТЕТРАГИДРО-1Н-БЕНЗО[*d*]ПИРРОЛО[1,2-*a*]- ИМИДАЗОЛ-1-ОНОВ

Ключевые слова: 2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны, внутримолекулярная миграция катиона NO^+ , нитрозирование, перегруппировка Фишера–Хеппа.

Синтезированные ранее 3а-замещённые 2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны **1a,b** на основе взаимодействия 5R-3Н-фуран-2-онов с 1,2-диаминобензолом [1] были изучены нами в реакции нитрозирования. Реакцию проводили в мягких условиях при 0–5 °С в смеси MeCN–вода. Азотистую кислоту генерировали *in situ* и непосредственно вводили в реакцию с субстратом. Получаемые кристаллические вещества имеют характерную для нитрозосоединений окраску.



Поскольку соединения **1a,b** содержат два реакционных центра, способных взаимодействовать с электрофильными агентами, можно было ожидать образования продуктов N- и/или C-нитрозирования.

Катион нитрозония является слабым электрофилом, поэтому атака по вторичной аминогруппе соединений **1a,b** является более вероятной и подчиняется кинетическому контролю. Однако данные спектроскопии ЯМР подтверждают образование соединений **2a,b**, идентифицированных как 7-нитрозо-3а-*R*-2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны. Образование последних возможно через перегруппировку Фишера–Хеппа, которая протекает в условиях кислого катализа как внутримолекулярная миграция катиона NO^+ , что приводит к выделению термодинамически устойчивых продуктов C-нитрозирования (соединения **2a,b**).

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian-400 (400 МГц) при 20–25 °С в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

7-Нитрозо-3а-фенил-2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-он (2а). К раствору 0.07 г (1 ммоль) NaNO_2 в 3–5 мл воды на холоду прибавляют избыток конц. H_2SO_4 , раствор 0.25 г (1 ммоль) соединения **1a** в 10 мл смеси MeCN–вода, 4 : 1, затем 50 мл воды. Перемешивают 2 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывают, промывают водой, получают

0.21 г (75%) нитрозопроизводного (кристаллы бледно-жёлтого цвета), т. пл. 96–98 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.62 (1H, уш. с, NH); 3.61 (2H, т, J = 6.2, H-2); 3.88 (2H, т, J = 6.2, H-3); 7.47 (1H, д, J = 2.0, H-8); 7.49–7.65 (5H, м, C₆H₅); 8.12 (1H, д, J = 8.0, H-6); 8.25 (1H, д, J = 8.0, H-5). Найдено, %: С 69.00; Н 5.15; N 15.23. С₁₆H₁₃N₃O₂. Вычислено, %: С 68.81; Н 4.69; N 15.05.

3а-(4-Метилфенил)-7-нитрозо--2,3,3а,4-тетрагидро-1Н-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]-имидазол-1-он (2b) получают аналогично из 0.26 г (1 ммоль) соединения **1b** и 0.07 г (1 ммоль) NaNO₂. Выход 73%, т. пл. 120–122 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.68 (1H, уш. с, NH); 2.26 (3H, с, CH₃); 3.24 (2H, т, J = 6.0, H-2); 3.44 (2H, т, J = 6.2, H-3); 7.21, 7.39 (4H, д, J = 8.0, *p*-Tol); 7.47 (1H, д, J = 2.0, H-8); 8.12 (1H, д, J = 8.0, H-6); 8.25 (1H, д, J = 8.0, H-5). Найдено, %: С 69.49; Н 5.06; N 14.69. С₁₇H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: С 69.61; Н 5.15; N 14.33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00640-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. С. Гринёв, О. А. Амальчиева, А. Ю. Егорова, Е. В. Любунь, *ЖОрХ*, **46**, 1376 (2010).

В. С. Гринёв*, **А. Ю. Егорова^а**

*Институт биохимии и физиологии растений
и микроорганизмов РАН,
пр. Энтузиастов, 13, Саратов 410049, Россия
e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru*

Поступило 13.03.2011

^а*Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского,
Астраханская ул., 83, Саратов 410001, Россия
e-mail: yegorovaau@mail.ru*