

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.-G. Cassella Farbwerke Mainkur, GB Pat. Appl. 1016088 (1964).
2. Т. В. Шокол, В. В. Семенюченко, В. П. Хиля, ХГС, 1840 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1588 (2004)].
3. И. П. Купчевская, В. П. Хиля, Докл. АН УССР, Сер. Б, № 5, 66 (1981).
4. В. П. Хиля, Н. Г. Горбуленко, А. Н. Чернов, В. Н. Ковалев, А. Н. Гулевский, М. С. Лукьянчиков, С. А. Васильев, РФ Пат. 2066322; Б. И., № 25, 175 (1996).

Т. В. Шокол*, Н. В. Горбуленко, В. П. Хиля

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 60, Киев 01601, Украина
e-mail: shokol_tv@mail.univ.kiev.ua

Поступило 15.02.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1568

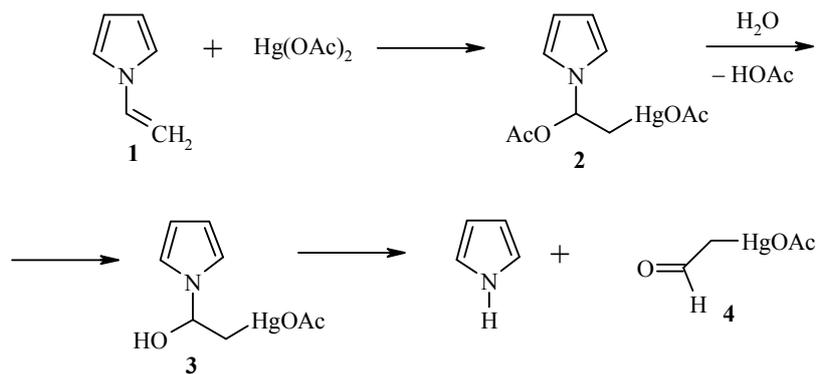
ДЕВИНИЛИРОВАНИЕ *N*-ВИНИЛПИРРОЛОВ АЦЕТАТОМ РТУТИ(II)

Ключевые слова: ацетат ртути(II), *N*-винилпиррол, пиррол, девинилирование.

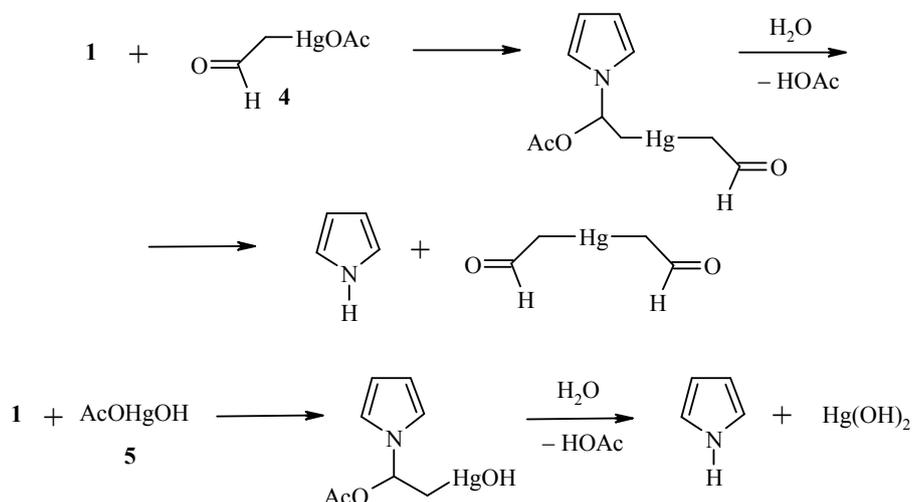
N-Винильная группа является одной из эффективных и атомэкономных групп для защиты NH-функции в азолах [1]. Её удаление осуществляется различными методами: окислением (KMnO₄ [2, 3], озонлизом [4, 5]), кислотным гидролизом [6–8] и ацетомеркурированием с последующей обработкой NaBH₄ [6–13].

Синтетическое использование соединений пиррольного ряда ограничивается сравнительно небольшим набором доступных NH-пирролов, поскольку их синтезы, как правило, многостадийны, трудоёмки и зачастую требуют дорогих или небезопасных в обращении металлоорганических реагентов [14, 15]. В то же время разнообразные *N*-винилпирролы – по сути, защищённые пирролы – легко и с высоким выходом получают из дешёвых и доступных кетонов и ацетиленов по реакции Трофимова [16, 17].

Отсюда понятна необходимость усовершенствования методов девинилирования *N*-винилпирролов. В настоящее время наиболее эффективный из них заключается в последовательной обработке *N*-винилпирролов ацетатом ртути(II) и боргидридом натрия в водно-органической среде. Эти условия обладают очевидными препаративными и экологическими недостатками: использование больших количеств высокотоксичного ацетата ртути(II) и сильного восстановителя, к которому не толерантны многие важные функциональные группы, например альдегидная или ацильная. Между тем, ни то, ни другое не имеет химического обоснования. В самом деле, согласно известным данным по ацетоксимеркурированию *O*- и *N*-винильных производных [18, 19], реакция *N*-винилпиррола (**1**) с ацетатом ртути(II) должна приводить к аддукту **2**, гидролиз которого даёт нестойкий полуаминаль **3**, распадающийся далее на пиррол и ацетоксимеркурацетальдегид (**4**).

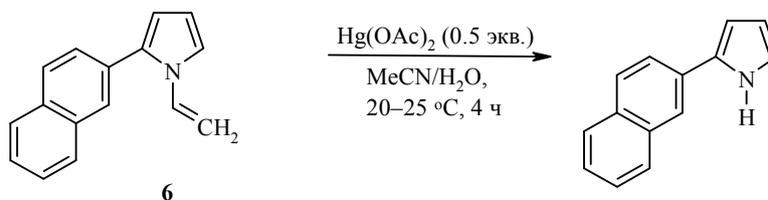


Эта схема не предполагает использования избытка ацетата ртути(II) и какого-либо восстановителя. Более того, ацетоксимеркурацетальдегид (4) и (или) продукт его дальнейшего гидролиза – гидрок시아цетат ртути (5) – могут меркурировать, а стало быть, девинилировать вторую молекулу *N*-винилпиррола (1).

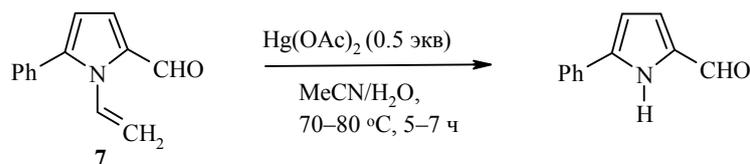


Таким образом, для девинилирования 1 моля *N*-винилпиррола (1) должно быть достаточно 0.5 моля ацетата ртути(II), а использование боргидрида натрия кажется излишним.

Экспериментальная проверка на примерах *N*-винил-2-(2-нафтил)пиррола (6) и *N*-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида (7) подтвердила это предположение. Так, *N*-винилпиррол 6 при обработке 0.5 эквивалентами ацетата ртути(II) в водном ацетонитриле при комнатной температуре за 4 ч практически количественно превращается в соответствующий NH-пиррол.



Пиррол 7 с 50 моль% ацетата ртути(II) в водном ацетонитриле при 70–80 °С теряет винильную группу за 5–7 ч, образуя NH-пиррол.



Девинилирование пиррола **7** с последующей обработкой NaBH_4 приводит к восстановлению альдегидной группы и образованию 2-гидроксиметилпроизводного (комнатная температура, 1–2 ч).

Таким образом, впервые показано, что *N*-винилпирролы можно легко и эффективно в мягких условиях девинилировать, используя только 50 моль% ацетата ртути(II) (вместо ранее применявшегося трёхкратного избытка) без какого-либо восстановителя. Новый метод открывает возможность получать разнообразные NH-пирролы из *N*-винилпирролов (или их смесей с NH-пирролами), легко синтезируемых из кетонов и ацетилена [20, 21].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker 400 DPX (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.).

Девинилирование *N*-винил-2-(2-нафтил)пиррола (6). 0.22 г (1 ммоль) *N*-винил-2-(2-нафтил)пиррола (**6**) растворяют в 10 мл ацетонитрила, добавляют 0.16 г (0.5 ммоль) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ и 5 мл воды, перемешивают при комнатной температуре. Через 4 ч реакционную смесь разбавляют водой, добавляют ~1.5 г NaCl и экстрагируют диэтиловым эфиром (4×10 мл). Эфирные вытяжки объединяют, промывают водой (3×10 мл) и сушат над K_2CO_3 . Остаток после удаления эфира хроматографируют на колонке (Al_2O_3 , элюент – гексан–эфир, 2:1) и выделяют чистый 2-(2-нафтил)пиррол с выходом 98%, физико-химические свойства и спектральные характеристики совпадают с опубликованными [22].

Девинилирование *N*-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида (7). 0.20 г (1 ммоль) *N*-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида (**7**) растворяют в 10 мл ацетонитрила, добавляют 0.16 г (0.5 ммоль) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ и 5 мл воды, перемешивают при температуре 70–80 °С с обратным холодильником. Через 5 ч реакционную смесь разбавляют водой, добавляют ~2 г NaCl и экстрагируют диэтиловым эфиром (4×12 мл). Эфирные вытяжки объединяют, промывают водой (3×10 мл) и сушат над K_2CO_3 . Остаток после удаления эфира хроматографируют на колонке (Al_2O_3 , элюент – бензол) и выделяют чистый 5-фенилпиррол-2-карбальдегид с выходом 65%, физико-химические свойства и спектральные характеристики совпадают с опубликованными [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. C. Spivey, S. J. Woodhead, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, **94**, 77 (1998).
2. B. Iddon, J. E. Tønder, M. Hosseini, M. Begtrup, *Tetrahedron*, **63**, 56 (2007).
3. Б. А. Трофимов, Е. Ю. Шмидт, А. И. Михалева, Н. В. Зорина, Е. Ю. Сенотрусова, *ЖОрХ*, **44**, 1258 (2008).
4. Y. L. Chen, K. G. Hedberg, K. J. Guarino, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1067 (1989).
5. D. J. Hartley, B. Iddon, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4647 (1997).
6. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, А. И. Михалева, Л. Н. Собенина, А. Н. Васильев, *ХТС*, 1631 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 1257 (1982)].
7. C. Goanzalez, R. Greenhouse, R. Tallabs, J. M. Muchowski, *Can. J. Chem.*, **61**, 1697 (1983).
8. Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, С. Е. Шевченко, А. И. Михалева, Н. Л. Матель, *ЖОрХ*, **32**, 897 (1996).

9. А. В. Варламов, Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, А. И. Чернышев, А. Н. Левов, *ХГС*, 683 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 613 (1999)].
10. Т. Н. Борисова, Н. Бонифас, Л. Г. Воскресенский, А. И. Чернышев, А. В. Варламов, А. П. Крапивко, *ХГС*, 1709 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1477 (2004)].
11. И. К. Петрушенко, В. И. Смирнов, К. Б. Петрушенко, Е. Ю. Шмидт, Н. В. Зорина, Ю. Ю. Русаков, А. М. Васильцов, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, *ЖОХ*, **77**, 1307 (2007).
12. R. Torregrosa, I. M. Pastor, M. Yus, *Tetrahedron*, **63**, 947 (2007).
13. E. Yu. Schmidt, B. A. Trofimov, A. I. Mikhaleva, N. V. Zorina, N. I. Protsuk, K. B. Petrushenko, I. A. Ushakov, M. Yu. Dvorko, R. Méallet-Renault, G. Clavier, Thanh Truc Vu, Ha Thanh Thao Tran, R. B. Pansu, *Chem. Eur. J.*, **15**, 5823 (2009).
14. R. A. Jones, G. P. Bean, *The Chemistry of Pyrroles*, Academic Press, New York, 1977.
15. A. Gossauer, in *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1994, Bd. E6a/1, S. 556.
16. *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Z. Rappoport, J. F. Liebman (Eds.), Wiley, Chichester, 2008, p 241.
17. Z. Wang, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, London, 2009, Pt 3, p. 2793.
18. R. W. Martin, *Anal. Chem.*, **21**, 921 (1949).
19. П. Вацулик, *Химия мономеров*, Мир, Москва, 1960, т. 1, с. 239.
20. E. Yu. Schmidt, A. I. Mikhaleva, A. B. Zaitsev, A. M. Vasil'tsov, N. V. Zorina, *ARKIVOC*, vii, 11 (2005).
21. А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, А. В. Иванов, А. М. Васильцов, Е. Ю. Сенотрусова, Н. И. Процук, *ЖОрХ*, **43**, 236 (2007).
22. С. Е. Коростова, Б. А. Трофимов, Л. Н. Собенина, А. И. Михалева, М. В. Сигалов, *ХГС*, 1351 (1982). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **18**, 1043 (1982)].
23. A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4682 (1975).

**Е. Ю. Шмидт, А. М. Васильцов, Н. В. Зорина,
А. В. Иванов, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов***

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru*

Поступило 22.07.2011

ХГС. – 2011. – № 10. – С. 1570

СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 8,13,13b,14-ТЕТРАГИДРОИНДОЛО[2,3-*a*]ПИРИМИДО[5,4-*g*]- ХИНОЛИЗИН-5(7*H*)-ОНА

Ключевые слова: енамин, 2-*R*-10-метокси-8,13,13b,14-тетрагидроиндоло[2,3-*a*]-пиримидо[5,4-*g*]хинолизин-5(7*H*)-он, 5-метокситриптамин, пиридопиримидинон, этил-4-(2-диметиламиновинил)пиримидин-5-карбоксилат.

Продолжая исследования реакционной способности этил-2-*R*-4-(2-диметиламиновинил)пиримидин-5-карбоксилатов **1a,b** в реакциях с первичными аминами [1, 2], мы неожиданно обнаружили, что при взаимодействии енаминов **1a,b** с 5-метокситриптамином (**2**) в ДМФА вместо ожидаемых