

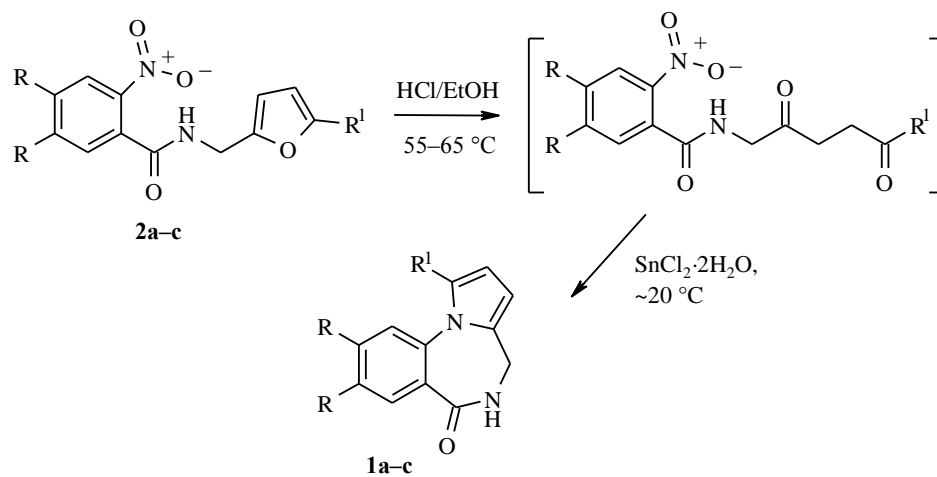
ONE-POT СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АЛКИЛ-4,5-ДИГИДРО-6Н-ПИРРОЛО[1,2-*a*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНА

Ключевые слова: пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин, фуран, рециклизация, *one-pot* синтез.

Аннелированные производные [1,4]диазепина широко известны благодаря многообразию видов проявляемой ими биологической активности. Недавно мы сообщали о синтезе производных пирроло[1,2-*a*][1,4]диазепина на основе катализируемой кислотами рециклизации *N*-(5-метил-2-фурил)замещенных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинкарбоксамидов и антра-ниламидами [1, 2]. Метод включает одновременное образование диазепинового и пиррольного колец. Используемые в реакции антра-ниламиды получены восстановлением соответствующих *орто*-нитробензамидов.

В данной работе мы представляем новый *one-pot* синтез пирроло[1,2-*a*]-[1,4]бензодиазепинов **1a–c** непосредственно из *o*-[*N*-(5-алкил-2-фурил)-метил]нитробензамидов **2a–c**.

Предлагаемый путь включает последовательные стадии раскрытия фуранового кольца с образованием 1,4-дикетона и восстановление нитро- группы, приводящее к самопроизвольной внутримолекулярной циклизации и формированию пирролодизаепинового каркаса.



1,2 a R = H; R¹ = Me; **b** R = MeO, R¹ = Me; **c** R = MeO, R¹ = Et

Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры – на масс-спектрометре МАТ-112 с прямым вводом образца в источник ионов (ЭУ, 70 эВ).

Синтез соединений 1a–c (общая методика). К раствору 5 ммоль нитроазида **2a–c** в 20 мл этанола добавляют 20 мл этанольного раствора газообразного хлороводорода (20 %) и полученную смесь выдерживают при 55–60 °С до полного расходования исходного вещества (ТСХ). Затем в реакционную массу вносят 4.5 г (20 ммоль) SnCl₂·2H₂O и перемешивают суспензию при комнатной температуре 10–14 ч. Реакционную смесь разбавляют этилацетатом (20–40 мл), осадок отделяют фильтрацией. Фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из смеси этилацетат–петролейный эфир.

1-Метил-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (1a). Выход 49%. Т. пл. 230–231 °С (т. пл. 230–231 °С [2]). ЯМР ¹H и масс-спектры совпадают с приведенными в работе [2].

1-Метил-8,9-диметокси-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (1b). Выход 50%. Т. пл. 195–196 °С (т. пл. 195–196 °С [1]). ЯМР ¹H и масс-спектры совпадают с приведенными в работе [1].

8,9-Диметокси-1-этил-4,5-дигидро-6Н-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепин (1c). Выход 54%. Т. пл. 110–112 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, т, *J* = 7.6, CH₂CH₃); 2.84 (2H, к, *J* = 7.6, CH₂CH₃); 3.82 (3H, с, OCH₃); 3.85 (3H, с, OCH₃); 3.90–4.07 (2H, м, CH₂NH); 5.96 (1H, д, *J* = 3.2, H пиррол); 6.01 (1H, д, *J* = 3.2, H пиррол); 6.92 (1H, с, H аром.); 7.26 (1H, с, H аром.); 8.40 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 286 [M]⁺ (100), 285 (10), 271 (19), 258 (10), 257 (80), 244 (12), 243 (18), 242 (73), 228 (31), 214 (12), 198 (20), 197 (16), 184 (29), 170 (12),

168 (10), 165 (14), 156 (13), 141 (16), 79 (10), 44 (17), 43 (31). Найдено, %: С 67.18; Н 6.24; N 9.69. $C_{16}H_{18}N_2O_3$.
Вычислено. С 67.12; Н 6.34; N 9.78.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. А. Stroganova, A. V. Butin, V. K. Vasilin, T. A. Nevolina, G. D. Krapivin, *Synlett*, 1106 (2007).
2. Т. А. Stroganova, V. K. Vasilin, E. A. Zelenskaya, V. M. Red'kin, G. D. Krapivin, *Synthesis*, **19**, 3088 (2008).

Т. А. Строганова*, В. К. Василин

*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: tatka_s@mail.ru
e-mail: vasvk@mail.ru*

Поступило 05.06.2009

ХГС. – 2009. – № 9. – С. 1433