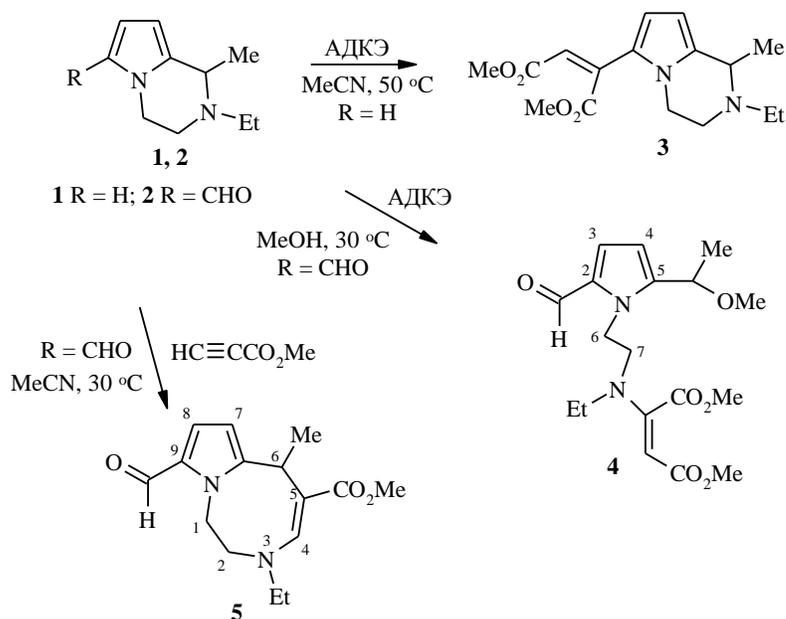


**ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА ПИРРОЛО[1,2-*d*][1,4]ДИАЗОЦИНА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАГИДРОПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОВ
С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ**

Ключевые слова: пирролодiazоцин, пирролопиазин, тандемные превращения.

4,5,7-Триметил-4,5,6,7-тетрагидропирроло[3,2-*c*]пиридин и его 2-формилзамещенное производное в ацетонитриле и ТГФ при действии ацилендикарбонового эфира (АДКЭ) и метилпропиолата в результате тандемных превращений образуют смеси соответствующих 3-винил-2-(*N*-метокси(диметокси)винил-*N*-амино)этилпирролов и 4,7,9-триметил-4,7,8,9-тетрагидро-5-метоксикарбонил(5,6-диметоксикарбонил)пирроло[2,3-*d*]азоцинов – продуктов расщепления и расширения тетрагидропиридинового кольца [1]. В метаноле при действии алкинов происходит исключительно расщепление тетрагидропиридинового фрагмента исходной молекулы с образованием смеси диастереомерных 3-метоксиэтил-2-[*N*-метоксикарбонил(диметоксикарбонил)винил-*N*-метиламино]этилпирролов [2].

7-Трифторацил-1,2,3,4-тетрагидро-2,3,5-триметилпирроло[1,2-*c*]пиримидин, имеющий иное сочленение пиррольного и тетрагидропиридинового фрагментов, под действием тех же алкинов и в ацетонитриле, и в метаноле претерпевает только расщепление тетрагидропиридинового цикла, что приводит к образованию замещенных пирролов [3]. Учитывая изложенное выше, представляло интерес изучить поведение в условиях тандемной реакции тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиазина **1** и его 6-формилзамещенного **2**, имеющих отличное от предыдущих двух систем сочленение азольного и азинового фрагментов.



АДКЭ в кипящем ацетонитриле винилирует **1** по α -положению пиррольного фрагмента с образованием 6-винилзамещенного пирролопиазина **3**, который является смесью *Z*- и *E*-изомеров по винильной группе (по данным спектров ЯМР ^1H , 1:1). АДКЭ не реагирует с формилзамещенным **2** в ацетонитриле при длительном кипячении. В метаноле при 30 °С реакция протекает за неделю, давая 2-метоксиэтилзамещенный пиррол **4**. Реакция метилпропиолата с пирролопиазином **2** в ацетонитриле проходит при 30 °С за 7 дн, из реакционной смеси выделен первый представитель новой гетероциклической системы – пирроло[1,2-*d*][1,4]дiazоцин **5**. Во всех реакциях пирролопиазинов **1** и **2** отмечено повышенное смолообразование.

Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Bruker WP-400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-801 в таблетках KBr, масс-спектры зарегистрированы на хрома-то-масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL с прямым вводом образца в источник ионов с энергией ионизации 70 эВ.

Взаимодействие пирролопипразинов 1, 2 с активированными алкинами (общая методика). К раствору 2.4 ммоль пирролопипразина **1** или **2** в 20 мл мета-нола или ацетонитрила прибавляют 6.0 ммоль АДКЭ или метилпропиолата. Реакцию ведут при 50 °С, либо при 30 °С. Контроль за ходом реакции по ТСХ. Растворитель отгоняют. Азотин **5** выделяют кристаллизацией остатка из смеси гексан–этилацетат. Соединения **3** и **4** выделяют из реакционных смесей хроматографически на колонке с Al₂O₃, в системе этилацетат–гексан, 1:10–1:3.

Диметил-2-(2-этил-1-метил-1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-а]пипразин-6-ил)-бут-2-ендиоат (3). Выход 36%. Желтое масло, *R_f* 0.15 (Alufof, этилацетат–гексан, 1:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1735 (CO). Соотношение 1:1. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.08 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂); 1.12 (3H, т, *J* = 7.2, CH₃CH₂); 1.39 (3H, д, *J* = 6.7, 1-CH₃); 1.42 (3H, д, *J* = 6.7, 1-CH₃); 2.52 (1H, м, CH₂CH₃); 2.70 (1H, м, CH₂); 2.88 (1H, м, CH₂CH₃); 3.16 (1H, м, CH₂); 3.66 (3H, с, OCH₃); 3.70 (1H, м, CH–CH₃); 3.73 (3H, с, OCH₃); 3.75 (1H, м, CH₂); 3.80 (3H, с, OCH₃); 3.96 (3H, с, OCH₃); 4.05 (1H, м, CH₂); 5.85 (1H, с, –CH=); 5.92 (1H, д, *J* = 3.7, H-8); 5.97 (1H, д, *J* = 4.1, H-8); 6.25 (1H, д, *J* = 3.7, H-7); 6.41 (1H, д, *J* = 4.1, H-7); 6.86 (1H, с, CH=). Найдено, %: С 62.48; Н 7.30; N 9.25. М⁺ 306. C₁₆H₂₂N₂O₄. Вычислено, %: С 62.75; Н 7.19; N 9.15. М 306.

Диметил-2-(этил{2-[2-формил-5-(1-метоксиэтил)-1H-пиррол-1-ил]этил}-амино)бут-2-ендиоат (4). Выход 47%. Желтое масло, *R_f* 0.82 (Silufof, 2-пропанол–аммиак, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1737 (CO); 1655 (CHO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (3H, т, *J* = 7.0, CH₃CH₂N); 1.54 (3H, д, *J* = 6.5, CH₃CH); 3.04–3.13 (1H, м, 7=CH₂); 3.15–3.22 (1H, м, 7-CH₂); 3.30 (3H, с, OCH₃); 3.39–3.48 (2H, м, N–CH₂CH₃); 3.65 (3H, с, OCH₃); 3.95 (3H, с, OCH₃); 4.41–4.52 (2H, м, 6-CH₂); 4.59 (1H, к, *J* = 6.5, CH–OCH₃); 4.84 (1H, уш. с, HC=C); 6.23 (1H, д, *J* = 4.1, H-4); 6.93 (1H, д, *J* = 4.1, H-3); 9.49 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 59.18; Н 6.92; N 7.80. М⁺ 366. C₁₈H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.10; N 7.65. М 366.

Метил-3-этил-9-формил-6-метил-1,2,3,6-тетрагидропирроло[1,2-д][1,4]ди-азотин-5-карбоксилат (5). Выход 11%. Т. пл. 104–106 °С, *R_f* 0.73 (Silufof, этил-ацетат). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1716 (CO); 1656 (CHO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (3H, т, *J* = 7.0, CH₃CH₂); 1.53 (3H, д, *J* = 7.4, 6-CH₃); 3.17–3.29 (2H, м, N–CH₂CH₃); 3.68 (3H, с, OCH₃); 3.74 (1H, д, т, *J* = 4.5, *J* = 15.6, 2-CH₂); 3.84 (1H, д, д, д, *J* = 4.5, *J* = 11.4, *J* = 15.4, 1-CH₂); 4.44 (1H, д, т, *J* = 4.5, *J* = 15.6, 2-CH₂); 4.68 (1H, к, *J* = 7.4, H-6); 5.34–5.42 (1H, м, 1-CH₂); 6.05 (1H, д, *J* = 4.0, H-7); 6.85 (1H, д, *J* = 4.0, H-8); 7.52 (1H, с, H-4); 9.36 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 65.11; Н 7.31; N 10.20. М⁺ 276. C₁₅H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 65.22; Н 7.25; N 10.14. М 276.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00226).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, Т. А. Воробьева, А. И. Чернышев, А. В. Варламов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2513 (2005).
2. Т. N. Borisova, L. G. Voskressensky, T. A. Soklakova, L. N. Kulikova, A. I. Chernyshov, A. V. Varlamov, *Molecular Diversity*, **6**, 202 (2003).
3. Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, Л. Н. Куликова, А. В. Варламов, *ХГС*, 1082 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1082 (2007)].

**Л. Г. Воскресенский, Т. Н. Борисова, Т. М. Камалитдинова,
В. И. Теренин^а, А. А. Титов, А. В. Варламов**

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail:lvoskressensky@sci.pfu.edu.ru*

Поступило 26.02.2008

^а*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,*