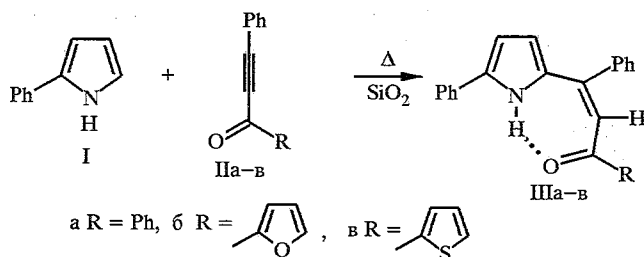


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РЕАКЦИЯ 2-ФЕНИЛПИРРОЛА
С 2-АЦИЛ-1-ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНАМИ НА ОКСИДЕ КРЕМНИЯ

Пирролы с бензоилацетиленом в мягких условиях (комнатная температура, 24 ч) селективно образуют С-аддукты — 2-(2-бензоилэтенил)пирролы (смесь *E*- и *Z*-изомеров) [1]. Замещенные ацилацетилены в реакции с пирролами до сих пор исследованы не были. Нами показано, что в этих условиях 2-фенилпиррол (I) с 2-бензоил-1-фенилацетиленом (IIa) не взаимодействует. При нагревании этих реагентов (90 °С, 10 ч) 2-(2-бензоил-1-фенилэтенил)-5-фенилпиррол (IIIa) образуется с выходом 40%, однако процесс сопровождается смолообразованием, затрудняющим выделение целевого продукта. Данную реакцию удалось значительно ускорить, проводя ее на поверхности оксида кремния в отсутствие растворителя. Так, при нагревании (90 °С, 1,5...2 ч) эквимольных количеств пиррола I с ацетиленом IIa, а также с 2-фуриил- (IIб) и -2-теноил- (IIв) -1-фенилацетиленами в присутствии оксида кремния (силикагель 100/250 мк фирмы Chemapol — 10-кратный массовый избыток от веса исходных реагентов) образуются с выходом 71...89% исключительно *Z*-изомеры 2-(2-ацил-1-фенилэтенил)-5-фенилпирролов (IIIa—в).



Соединения IIIa—в представляют собой ярко окрашенные в красный или оранжево-красный цвет кристаллические вещества и, в отличие от ранее полученного 2-(2-бензоилэтенил)-5-фенилпиррола [1], конфигурационно стабильные. Образование *E*-изомера не наблюдалось даже при нагревании до 90 °С (данные ПМР спектроскопии).

Данные спектров ЯМР ^1H аддуктов IIIa—в, снятых с использованием гомоядерных ^1H 2М экспериментов COSY и NOESY, позволили сделать однозначное отнесение сигналов протонов в молекулах и установить, что образующиеся *Z*-2-(2-ацил-1-фенилэтенил)-5-фенилпирролы имеют *s*-*цис*-конформацию по взаимному расположению карбонильного фрагмента и олефиновой связи С=C. При этом следует отметить необычно высокое значение сигнала протона N—H (14,7...14,8 м. д.). Такое слабopольное смещение сигнала протона может быть обусловлено внутримолекулярной водородной связью. Наличие последней подтверждается данными ИК спектроскопии. Так, в ИК спектрах соединений IIIa—в, снятых в твердой фазе, отсутствует поглощение в области 3150...3400 cm^{-1} . Валентные

колебания группы NH в этой области не удалось обнаружить даже в растворах (CCl₄) при концентрациях, полностью исключающих межмолекулярную водородную связь.

Z-2-(2-Бензоил-1-фенилэтенил)-5-фенилпиррол (Ша), $T_{пл}$ 148...149 °C (метанол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6,35 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,67 (1H, с, СН=); 6,71 (1H, д. д, 4-Н пиррольного цикла); 7,32 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (8H, м, *m*- и *n*-протоны бензольных колец); 7,5...7,6 (2H, м, *o*-протоны 1-Ph); 7,85 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 8,03 (2H, м, *o*-протоны C₆Ph); 14,8 м. д. (1H, уш. с, N—H). УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} (lg ϵ): 290 (4,48), 459 нм (4,37). Найдено, %: С 85,88; Н 5,43; N 3,99. C₂₅H₁₉NO. Вычислено, %: С 85,93; Н 5,48; N 4,01.

Z-2-(1-Фенил-2-фурилэтенил)-5-фенилпиррол (Шб), $T_{пл}$ 187...187,5 °C (хлороформ). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6,32 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,54 (1H, д. д, 4-Н фуранового цикла); 6,58 (1H, с, СН=); 6,70 (1H, д. д, 4-Н пиррольного кольца); 7,26 (1H, д. д, 3-Н фуранового цикла); 7,30 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (7H, м, 1-Ph и *m*-протоны 5-Ph); 7,60 (1H, д. д, 5-Н фуранового цикла); 7,83 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 14,73 м. д. (1H, уш. с, NH). УФ спектр (ацетонитрил), λ (lg ϵ): 296,3(4,48), 468 нм (4,45). Найдено, %: С 81,01; Н 5,04; N 4,09. C₂₃H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 81,40; Н 5,05; N 4,13.

Z-2-(2-Теноил-1-фенилэтенил)-5-фенилпиррол (Шв), $T_{пл}$ 178...178,5 °C (хлороформ). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 6,30 (1H, д. д, 3-Н пиррольного кольца); 6,58 (1H, с, СН=); 6,67 (1H, д. д, 4-Н пиррольного кольца); 7,11 (1H, д. д, 4-Н тиофенового кольца); 7,31 (1H, м, *n*-протон 5-Ph); 7,4...7,5 (7H, м, 1-Ph и *m*-протоны 5-Ph); 7,60 (1H, д. д, 5-Н тиофенового кольца); 7,75 (1H, д. д, 3-Н тиофенового кольца); 7,81 (2H, м, *o*-протоны 5-Ph); 14,7 м. д. (1H, уш. с, N—H). УФ спектр (ацетонитрил), λ (lg ϵ): 267(4,20), 301(4,50), 469 нм (4,44). Найдено, %: С 77,78; Н 4,77; N 3,72; S 8,85. C₂₃H₁₇NOS. Вычислено, %: С 77,72; Н 4,78; N 3,94; S 9,02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimov B. A., Stepanova Z. V., Sobenina L. N., Ushakov I. A., Elokhina V. N., Mikhaleva A. I., Vaku'skaya T. I., Toryashinova D. S. D. // Mendeleev Commun. — 1998. — N 3. — P. 119.

Б. А. Трофимов, З. В. Степанова, Л. Н. Собенина,
А. И. Михалева, И. А. Ушаков, Д. С. Д. Торяшинова

Институт химии СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: bat@acet.irkutsk.su

Поступило в редакцию 25.05.99

ВИКАРИОЗНОЕ С-АМИНИРОВАНИЕ 1-МЕТИЛ-4-НИТРОПИРАЗОЛА

Аминонитропиразолы благодаря высокой реакционной способности находят широкое применение в органической химии. Известно несколько способов получения этих соединений. 3-Амино-4-нитропиразол получен с выходом 87% перегруппировкой Гофмана 4-нитропиразол-3-карбоксамид при 50...55 °C [1] или обработкой 3(5)-ацетамин-4-нитропиразола 20% HCl [2]. 5-Амино-3-нитропиразол образуется при восстановлении 3,5-динитропиразола гидразином в присутствии FeCl₃. 5-Амино-1-метил-4-нитропиразол получен нагреванием при 190 °C 5-бром-1-метил-4-нитропиразола с водным аммиаком в автоклаве [4] или нитрованием 5-амино-1-метилпиразола смесью серной и азотной кислот [5]. Известно также N-аминирование замещенных 3-, 4- и 5-нитропиразолов гидросиламино-О-сульфоновой кислотой в водно-щелочном растворе [6].