

В. И. Теренин, М. А. Буткевич, А. П. Плешкова^а

НИТРОВАНИЕ ПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОВ

Синтезированы нитропроизводные пирроло[1,2-*a*]пирозинов при использовании нитрующей смеси и ацетилнитрата. Получены продукты окисления боковой цепи 1,6-замещенных пирроло[1,2-*a*]пирозинов.

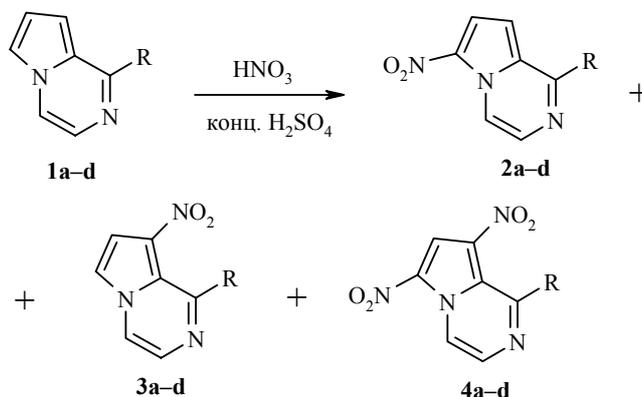
Ключевые слова: пирроло[1,2-*a*]пирозины, нитрование, окисление.

Производные пирролодiazинов привлекают внимание исследователей, поскольку обладают широким спектром физиологической активности. Азольный и азиновый фрагменты встречаются во многих природных биологически активных соединениях, таких как алкалоиды и биогенные амины.

Бициклическая ароматическая система пирроло[1,2-*a*]пирозина является малоизученной из-за ее относительной труднодоступности, малой реакционной способности по отношению к электрофилам, а также неоднозначности протекания данных реакций [1]. Об относительной устойчивости системы пирроло[1,2-*a*]пирозина к действию слабых электрофильных агентов говорит тот факт, что незамещенный пирроло-[1,2-*a*]пирозин при кипячении с избытком уксусного ангидрида в течение 24 ч образует 6-ацетилпирроло[1,2-*a*]пирозин с выходом всего 16% [2].

Ранее была исследована реакция нитрования на системах несимметрично замещенных дипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пирозинов. Нитрование проводили под воздействием смеси азотной кислоты ($d = 1.42$ г/мл) и уксусного ангидрида при -10 °С. Ион нитрония атакует свободное α -положение пиррольного кольца с образованием моно- и динитропроизводных [3].

Нами изучены реакции нитрования пирроло[1,2-*a*]пирозинов, содержащих алкильные и аралкильные заместители в положениях 1 и 6 гетероцикла, под действием нитрующей смеси, ацетилнитрата и азотной кислоты.



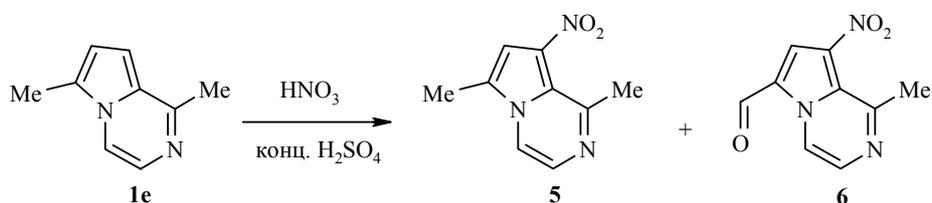
1-4 a R = Me; b R = Et; c R = Pr; d R = *i*-Pr

В молекулах 1-метил- (**1a**), 1-этил- (**1b**), 1-пропил- (**1c**) и 1-изопропил- (**1d**) пирроло[1,2-*a*]пиазинов α -положение пиррольного кольца свободно и можно было ожидать, что реакция будет протекать с образованием 6-нитрозамещенных пирроло[1,2-*a*]пиазинов. Вероятным также представлялось образование 8-нитропроизводных аналогично продуктам бромирования и формилирования [1].

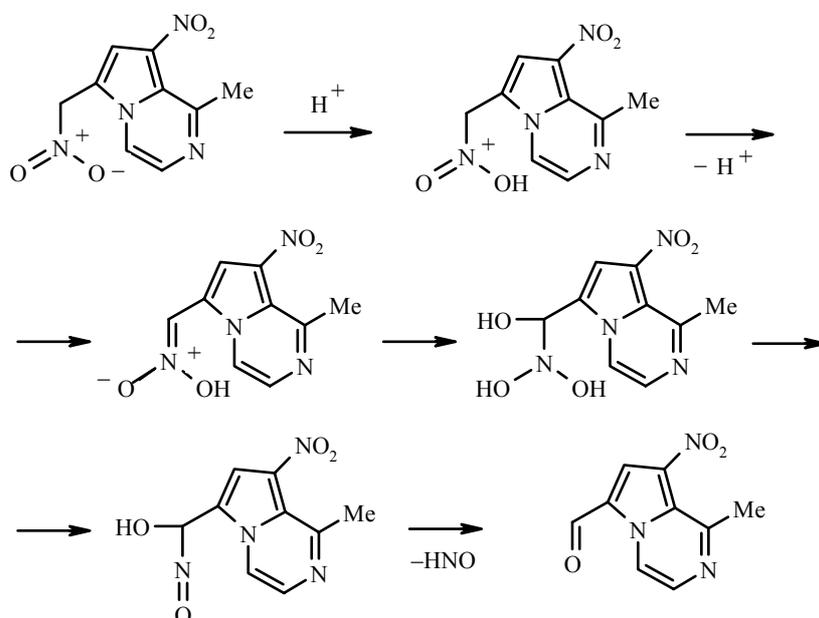
В результате проведенных реакций с использованием нитрующей смеси (HNO_3 , $d = 1.35$ г/мл) было выделено по три вещества – 6-нитро- (**2a-d**), 8-нитро- (**3a-d**) и 6,8-динитропроизводные **4a-d**.

Проведение реакций с более концентрированной азотной кислотой ($d = 1.42$ г/мл) приводит к образованию только динитропирроло[1,2-*a*]пиазинов **4a-d**.

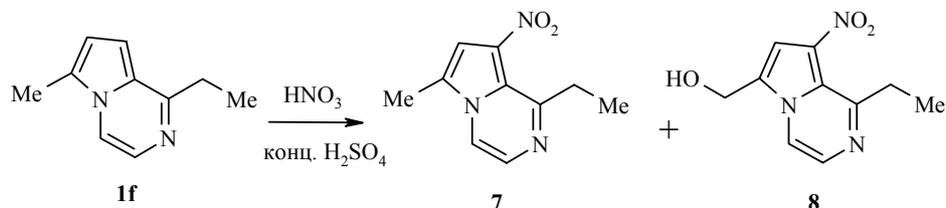
При нитровании 1,6-диметилпирроло[1,2-*a*]пиазина (**1e**) нитрующей смесью с азотной кислотой любой концентрации образуются два продукта нитрования – 1,6-диметил-8-нитропирроло[1,2-*a*]пиазин (**5**) и 1-метил-8-нитропирроло[1,2-*a*]пиазин-6-карбальдегид (**6**).



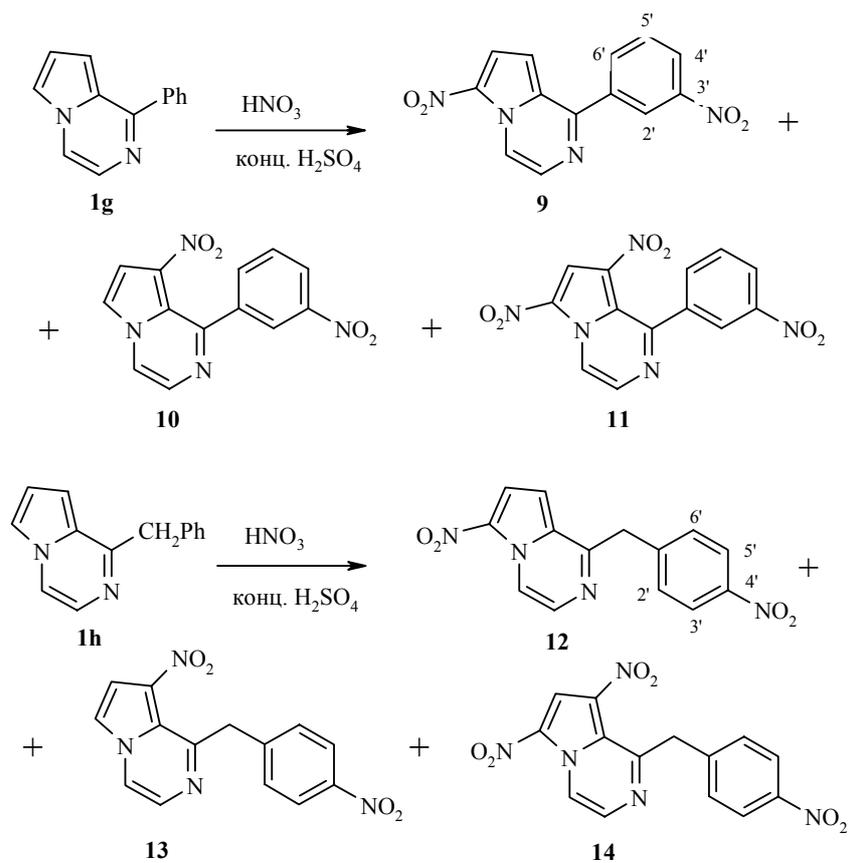
Вероятно, в качестве промежуточного образуется продукт нитрования метильной группы в положении 6, который затем под действием концентрированной серной кислоты превращается в альдегид по реакции Нефа [4].



При замене метильной группы в положении 1 гетероциклической системы на этильную (соединение **1f**) также образуется 8-нитропроизводное **7** (HNO_3 , $d = 1.35$ г/мл). Если проводить реакцию с концентрированной азотной кислотой ($d = 1.42$), выход соединения **7** снижается почти в пять раз. Помимо этого образуется продукт трансформации метильной группы в α -положении – (8-нитро-1-этил-пирроло[1,2-*a*]пиазин-6-ил)метанол (**8**).



1-Фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин (**1g**) и 1-бензилпирроло[1,2-*a*]пиазин (**1h**) реагируют с образованием 6- и 8-нитропроизводных (HNO_3 , $d = 1.35$). Кроме этого, атаке одновременно подвергаются и бензольные кольца заместителей. У 1-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазина бензольное кольцо реагирует по *мета*-положению с образованием соединений **9–11**, а в случае 1-бензилпирроло[1,2-*a*]пиазина это приводит к ди- и тринитро-1-(4-нитробензил)пирроло[1,2-*a*]пиазинам **12–14**:



Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., J , Гц
2a	2.81 (3H, с, 1-CH ₃), 6.87 (1H, д, $J_{87} = 5.06$, H-8), 7.78 (1H, д, $J_{78} = 5.06$, H-7), 8.01 (1H, д, $J_{34} = 4.75$, H-3), 9.18 (1H, д, $J_{43} = 4.75$, H-4)
3a	3.04 (3H, с, 1-CH ₃), 7.29 (1H, д, $J_{67} = 2.34$, H-6), 7.52 (1H, д, $J_{76} = 2.34$, H-7), 7.81 (2H, с, H-3,4)
4a	3.08 (3H, с, 1-CH ₃), 8.31 (1H, д, $J_{34} = 4.68$, H-3), 8.39 (1H, с, H-7), 9.38 (1H, д, $J_{43} = 4.68$, H-4)
2b	1.44 (3H, т, $J = 7.49$, CH ₂ CH ₃), 3.12 (2H, к, $J = 7.49$, CH ₂ CH ₃), 6.88 (1H, д, $J_{87} = 4.97$, H-8), 7.77 (1H, д, $J_{78} = 4.97$, H-7), 8.05 (1H, д, $J_{34} = 4.26$, H-3), 9.18 (1H, д, $J_{43} = 4.26$, H-4)
3b	1.35 (3H, т, $J = 7.27$, CH ₂ CH ₃), 3.42 (2H, к, $J = 7.27$, CH ₂ CH ₃), 7.32 (1H, д, $J_{67} = 3.46$, H-6), 7.53 (1H, д, $J_{76} = 3.46$, H-7), 7.82 (1H, д, $J_{34} = 4.26$, H-3), 7.86 (1H, д, $J_{43} = 4.26$, H-4)
4b	1.39 (3H, т, $J = 7.36$, CH ₂ CH ₃), 3.42 (2H, к, $J = 7.36$, CH ₂ CH ₃), 8.36 (1H, д, $J_{34} = 4.27$, H-3), 8.38 (1H, с, H-7), 9.38 (1H, д, $J_{43} = 4.27$, H-4)
2c	1.05 (3H, т, $J = 7.57$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.91 (2H, секст, $J = 7.57$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.06 (2H, т, $J = 7.57$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 6.89 (1H, д, $J_{87} = 5.19$, H-8), 7.77 (1H, д, $J_{78} = 5.19$, H-7), 8.05 (1H, д, $J_{34} = 4.89$, H-3), 9.17 (1H, д, $J_{43} = 4.89$, H-4)
3c	1.04 (3H, т, $J = 7.52$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.78 (2H, секст, $J = 7.52$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.36 (2H, т, $J = 7.52$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.31 (1H, д, $J_{67} = 3.27$, H-6), 7.54 (1H, д, $J_{76} = 3.27$, H-7), 7.81 (1H, д, $J_{34} = 4.58$, H-3), 7.85 (1H, д, $J_{43} = 4.58$, H-4)
4c	1.05 (3H, т, $J = 7.63$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.81 (2H, секст, $J = 7.63$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.35 (2H, т, $J = 7.63$, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 8.35 (1H, д, $J_{34} = 4.76$, H-3), 8.40 (1H, с, H-7), 9.40 (1H, д, $J_{43} = 4.76$, H-4)
2d	1.42 (6H, д, $J = 6.78$, CH(CH ₃) ₂), 3.52 (1H, септ, $J = 6.78$, CH(CH ₃) ₂), 6.91 (1H, д, $J_{87} = 5.16$, $J_{84} = 0.74$, H-8), 7.77 (1H, д, $J_{78} = 5.16$, H-7), 8.08 (1H, д, $J_{34} = 4.67$, H-3), 9.16 (1H, д, $J_{43} = 4.67$, $J_{48} = 0.74$, H-4)
3d	1.34 (6H, д, $J = 6.66$, CH(CH ₃) ₂), 4.19 (1H, септ, $J = 6.66$, CH(CH ₃) ₂), 7.30 (1H, д, $J_{67} = 3.02$, H-6), 7.54 (1H, д, $J_{76} = 3.02$, H-7), 7.79 (1H, д, $J_{34} = 4.46$, H-3), 7.90 (1H, д, $J_{43} = 4.46$, H-4)
4d	1.38 (6H, д, $J = 6.50$, CH(CH ₃) ₂), 3.99 (1H, септ, $J = 6.50$, CH(CH ₃) ₂), 8.38 (1H, с, H-7), 8.39 (1H, д, $J_{34} = 4.89$, H-3), 9.38 (1H, д, $J_{43} = 4.89$, H-4)
5	2.94 (3H, с, 6-CH ₃), 3.04 (3H, с, 1-CH ₃), 7.32 (1H, с, H-7), 7.62 (1H, д, $J_{34} = 4.27$, H-3), 7.86 (1H, д, $J_{43} = 4.27$, H-4)
6	3.09 (3H, с, 1-CH ₃), 8.14 (1H, с, H-7), 8.18 (1H, д, $J_{34} = 4.37$, H-3), 9.51 (1H, д, $J_{43} = 4.37$, H-4), 9.92 (1H, с, CHO); [ЯМР ^{13}C : 26.64 (CH ₃), 117.97 (C ₍₇₎), 122.09 (C ₍₆₎), 123.82 (C ₍₄₎), 125.26 (C ₍₈₎), 128.49 (C ₍₉₎), 133.79 (C ₍₃₎), 154.09 (C ₍₁₎), 179.89 (CHO)]
7	1.35 (3H, т, $J = 7.39$, CH ₂ CH ₃), 2.49 (3H, с, 6-CH ₃), 3.43 (2H, к, $J = 7.39$, CH ₂ CH ₃), 7.34 (1H, с, H-7), 7.63 (1H, д, $J_{34} = 4.78$, H-3), 7.92 (1H, д, $J_{43} = 4.78$, H-4)
8	1.34 (3H, т, $J = 7.28$, CH ₂ CH ₃), 3.42 (2H, к, $J = 7.28$, CH ₂ CH ₃), 4.95 (2H, с, CH ₂ OH), 7.47 (1H, с, H-7), 7.94 (1H, д, $J_{34} = 4.25$, H-3), 8.08 (1H, д, $J_{43} = 4.25$, H-4); [ЯМР ^{13}C : 13.26 (CH ₂ CH ₃), 31.66 (CH ₂ CH ₃), 56.18 (CH ₂ OH), 114.07 (C ₍₇₎), 115.45 (C ₍₄₎), 115.55 (C ₍₆₎), 123.11 (C ₍₈₎), 124.86 (C ₍₉₎), 126.78 (C ₍₁₎), 130.53 (C ₍₃₎)]
9	7.05 (1H, д, $J_{87} = 5.09$, H-8), 7.75–7.79 (1H, м, H-5'), 7.88 (1H, д, $J_{78} = 5.09$, H-7), 8.26–8.29 (3H, м, H-3,4',6'), 8.81 (1H, т, $J_{2'4'} = J_{2'6'} = 1.67$, H-2'), 9.38 (1H, д, $J_{43} = 4.89$, H-4)
10	7.53 (2H, д, $J_{67} = 3.22$, H-6), 7.63 (1H, д, $J_{76} = 3.22$, H-7), 7.64 (1H, м, H-5'), 7.83 (1H, д, т, $J_{6'5'} = 7.62$, $J_{6'2'} = J_{6'4'} = 1.49$, H-6'), 8.04 (1H, д, $J_{34} = 4.59$, H-3), 8.12 (1H, д, $J_{43} = 4.59$, H-4), 8.35 (1H, д, д, д, $J_{4'5'} = 8.15$, $J_{4'2'} = J_{4'6'} = 1.49$, H-4'), 8.45 (1H, т, $J_{2'4'} = J_{2'6'} = 1.49$, H-2')
11	7.68–7.83 (2H, м, H-5',6'), 8.36–8.48 (3H, м, H-7,2',4'), 8.58 (1H, д, $J_{34} = 4.49$, H-3), 9.57 (1H, д, $J_{43} = 4.49$, H-4)
12	4.54 (2H, с, CH ₂), 6.89 (1H, д, $J_{87} = 4.88$, $J_{84} = 0.77$, H-8), 7.51 (2H, д, $J_{2'3'} = J_{6'5'} = 8.67$, H-2',6'), 7.77 (1H, д, $J_{78} = 4.88$, H-7), 8.08 (1H, д, $J_{34} = 4.82$, H-3), 8.15 (2H, д, $J_{3'2'} = J_{5'6'} = 8.67$, H-3',5'), 9.22 (1H, д, д, $J_{43} = 4.82$, $J_{48} = 0.77$, H-4)
13	4.93 (2H, с, CH ₂), 7.38 (1H, д, $J_{67} = 3.29$, H-6), 7.40 (2H, д, $J_{2'3'} = J_{6'5'} = 8.92$, H-2',6'), 7.55 (1H, д, $J_{76} = 3.29$, H-7), 7.90 (1H, д, $J_{34} = 4.50$, H-3), 7.92 (1H, д, $J_{43} = 4.50$, H-4), 8.12 (2H, д, $J_{3'2'} = J_{5'6'} = 8.92$, H-3',5')
14	4.93 (2H, с, CH ₂), 7.37 (2H, д, $J_{2'3'} = J_{6'5'} = 8.75$, H-2',6'), 8.11 (2H, д, $J_{3'2'} = J_{5'6'} = 8.75$, H-3',5'), 8.38 (1H, с, H-7), 8.40 (1H, д, $J_{34} = 4.82$, H-3), 9.47 (1H, д, $J_{43} = 4.82$, H-4)

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
2a	177 [M] ⁺ (100), 147 (29.43), 131 (12.22), 119 (10.69), 104 (15.33), 77 (25.63), 63 (7.84), 51 (11.79)
3a	177 [M] ⁺ (100), 160 (89.58), 147 (26.75), 132 (19.21), 118 (11.60), 117 (17.10), 104 (30.46), 93 (51.32), 77 (24.46), 63 (18.37), 51 (22.09)
4a	222 [M] ⁺ (100) 205 (61.23), 177 (15.06), 146 (23.65), 130 (17.03), 118 (49.90), 103 (19.10), 91 (16.93), 76 (33.43), 52 (17.52)
2b	191 [M] ⁺ (100), 163 (5.17), 145 (10.06), 132 (6.64), 117 (18.94), 104 (7.27), 91 (15.91), 77 (10.85), 63 (12.47), 52 (13.77)
3b	191 [M] ⁺ (94.54), 176 (100), 174 (89.67), 157 (47.60), 143 (50.41), 131 (42.92), 118 (88.27), 106 (34.37), 90 (36.59), 79 (19.93), 63 (33.01), 52 (20.48)
4b	236 [M] ⁺ (15.60), 221 (100), 206 (48.26), 173 (68.66), 144 (29.79), 131 (72.22), 117 (65.02), 104 (33.93), 89 (57.84), 77 (48.45), 63 (73.59), 52 (87.32)
2c	205 [M] ⁺ (22.40), 190 (30.63), 177 (100), 158 (23.37), 144 (46.74), 131 (29.19), 118 (26.39), 104 (15.72), 91 (9.67), 77 (18.54), 59 (20.13)
3c	205 [M] ⁺ (51.77), 190 (19.11), 176 (48.99), 157 (73.72), 132 (100), 118 (84.26), 106 (38.75), 76 (23.60), 62 (47.67), 53 (38.51)
4c	250 [M] ⁺ (17.77), 235 (14.22), 222 (38.50), 206 (82.44), 172 (58.98), 156 (59.12), 143 (25.77), 132 (93.92), 117 (100), 103 (51.59), 90 (48.67), 78 (51.81), 64 (57.96)
2d	205 [M] ⁺ (59.46), 190 (37.29), 177 (70.19), 158 (21.63), 144 (100), 131 (29.56), 117 (42.19), 90 (16.68), 78 (18.43), 53 (26.72)
3d	205 [M] ⁺ (34.98), 190 (45.33), 172 (26.12), 157 (40.17), 143 (31.03), 118 (52.61), 105 (10.80), 90 (41.61), 77 (24.63), 63 (37.33), 51 (38.02), 43 (100)
4d	250 [M] ⁺ (45.32), 235 (100), 217 (53.54), 187 (27.02), 156 (61.85), 143 (47.81), 132 (71.29), 117 (71.88), 105 (39.98), 89 (58.61), 77 (80.88), 64 (57.91), 52 (82.03)
5	191 [M] ⁺ (100), 174 (50.88), 161 (16.77), 144 (18.01), 131 (19.19), 106 (15.70), 93 (56.88), 77 (80.50), 63 (24.45), 51 (15.76)
6	205 [M] ⁺ (86.00), 188 (100), 175 (16.14), 159 (6.60), 146 (9.07), 104 (26.72), 93 (38.21), 77 (26.63), 63 (23.11), 51 (24.64)
7	205 [M] ⁺ (92.83), 188 (100), 175 (20.31), 160 (13.45), 145 (17.48), 132 (9.01), 117 (6.77), 105 (27.17), 93 (45.71), 77 (21.04), 63 (18.11), 51 (17.31)
8	221 [M] ⁺ (90.71), 206 (100), 191 (31.30), 177 (29.64), 161 (17.37), 157 (62.33), 148 (43.07), 131 (32.14), 119 (34.99), 107 (30.42), 90 (20.02), 77 (25.47), 63 (36.82), 52 (41.98)
9	284 [M] ⁺ (100), 268 (12.61), 253 (20.64), 239 (68.96), 222 (67.00), 205 (72.90), 192 (80.92), 180 (47.27), 166 (17.29), 140 (40.71), 127 (31.04), 92 (29.00), 76 (53.70)
10	284 [M] ⁺ (100), 268 (8.93), 254 (28.95), 237 (12.25), 221 (12.60), 208 (66.88), 191 (43.53), 179 (21.15), 166 (22.50), 154 (15.73), 138 (12.14), 126 (6.15), 114 (4.48), 91 (2.72), 76 (3.68)
11	329 [M] ⁺ (100), 313 (3.01), 299 (5.83), 282 (2.82), 253 (10.36), 237 (4.10), 207 (12.42), 191 (14.00), 179 (22.34), 164 (13.82), 152 (11.35), 125 (7.28), 102 (7.61), 75 (9.24)
12	298 [M] ⁺ (62.50), 297 (100), 281 (13.46), 251 (44.52), 205 (60.23), 193 (18.81), 177 (11.70), 164 (5.18), 151 (15.42), 126 (4.91), 89 (14.77)
13	298 [M] ⁺ (21.41), 281 (100), 252 (26.73), 235 (87.53), 221 (19.41), 205 (96.70), 178 (46.08), 147 (90.52), 132 (74.77), 89 (52.10)
14	343 [M] ⁺ (5.40), 326 (84.61), 297 (21.66), 280 (62.72), 250 (31.93), 221 (28.01), 205 (73.12), 192 (100), 177 (92.34), 164 (23.55), 150 (75.50), 104 (33.21), 89 (45.84)

Т а б л и ц а 3

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Со- еди- нение	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %*			
		С	Н	N		A	B	C	D
2a	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	<u>54.34</u>	<u>3.81</u>	<u>23.32</u>	142–144	17	0	7	
		54.24	3.95	23.73					
3a	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	<u>53.92</u>	<u>3.73</u>	<u>23.48</u>	185–186	37	0	6	
		54.24	3.95	23.73					
4a	C ₈ H ₆ N ₄ O ₄	<u>43.38</u>	<u>2.77</u>	<u>25.34</u>	158–160	18	50	0	
		43.24	2.70	25.23					
2b	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	<u>56.19</u>	<u>4.64</u>	<u>21.59</u>	145–150	6	1	4	
		56.54	4.71	21.99					
3b	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	<u>56.16</u>	<u>4.50</u>	<u>21.58</u>	142–144	4	0	14	
		56.54	4.71	21.99					
4b	C ₉ H ₈ N ₄ O ₄	<u>45.54</u>	<u>3.28</u>	<u>23.62</u>	129–131	63	59	0	
		45.76	3.39	23.73					
2c	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	<u>58.43</u>	<u>5.13</u>	<u>20.59</u>	60	0	0	4	
		58.54	5.36	20.49					
3c	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	<u>58.85</u>	<u>4.04</u>	<u>20.94</u>	92–94	0	0	13	
		58.54	5.36	20.49					
4c	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₄	<u>47.95</u>	<u>4.04</u>	<u>22.23</u>	105–106	61	84	0	
		48.00	4.00	22.40					
2d	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	<u>58.36</u>	<u>5.67</u>	<u>20.96</u>	82–84	4	0	0	
		58.54	5.36	20.49					
3d	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	<u>58.87</u>	<u>5.61</u>	<u>20.05</u>	100	12	0	1	
		58.54	5.36	20.49					
4d	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₄	<u>47.87</u>	<u>4.00</u>	<u>22.16</u>	106–107	55	65	0	
		48.00	4.00	22.40					
5	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	<u>56.36</u>	<u>4.57</u>	<u>21.52</u>	164–166	13	17	44	92
		56.54	4.71	21.99					
6	C ₉ H ₇ N ₃ O ₃	<u>52.36</u>	<u>3.02</u>	<u>20.37</u>	204 (с разл.)	10	3	0	
		52.68	3.41	20.49					
7	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	<u>58.34</u>	<u>5.55</u>	<u>20.21</u>	128–130	70	15	31	65
		58.54	5.37	20.49					
8	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	<u>54.10</u>	<u>4.77</u>	<u>18.88</u>	144–146	0	9	0	0
		54.29	4.98	19.00					
9**	C ₁₃ H ₈ N ₄ O ₄	—	—	—	—	6	0	0	
		54.93	2.82	19.71					
10	C ₁₃ H ₈ N ₄ O ₄	<u>54.49</u>	<u>2.70</u>	<u>20.13</u>	185–186	17	0	0	
		54.93	2.82	19.71					
11	C ₁₃ H ₇ N ₅ O ₆	<u>47.12</u>	<u>2.53</u>	<u>21.47</u>	218–220	49	31	0	
		47.42	2.13	21.28					
12	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₄	<u>56.10</u>	<u>3.77</u>	<u>18.48</u>	135–140	0	13	0	
		56.38	3.36	18.79					
13	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₄	<u>56.63</u>	<u>3.61</u>	<u>18.87</u>	135–138	0	18	0	
		56.38	3.36	18.79					
14	C ₁₄ H ₉ N ₅ O ₆	<u>49.04</u>	<u>2.47</u>	<u>20.62</u>	65–70	32	11	0	
		48.98	2.62	20.41					

* А – реагент H₂SO₄ + HNO₃ (d = 1.35 г/мл); В – реагент H₂SO₄ + HNO₃ (d = 1.42 г/мл);
С – реагент (MeCO)₂O + HNO₃ (d = 1.35 г/мл); D – HNO₃ (d = 1.42 г/мл).

** Вещество в индивидуальном виде не выделено.

С концентрированной азотной кислотой образуются только соединения

11 и 14.

При переходе к ацетилнитрату в качестве нитрующего агента для пирроло[1,2-*a*]пиперазинов, не имеющих заместителя в положении 6 гетероцикла, суммарный выход продуктов снижается и образуются пирроло[1,2-*a*]пиперазины, содержащие только одну нитрогруппу в пиррольном кольце, кроме этого в следовых количествах образуются продукты ацетилирования.

Однако при наличии в α -положении пиррольного кольца метильного заместителя образуются нитропирроло[1,2-*a*]пиперазины **5** и **7** с выходами 44 и 65% соответственно.

В случае соединений **1g** и **1h** при нитровании ацетилнитратом удовлетворительных результатов получено не было. Образуются смеси большого количества продуктов нитрования и ацетилирования, которые разделить не удалось.

При нитровании пирроло[1,2-*a*]пиперазинов **1e** и **1f** концентрированной азотной кислотой образуются соединения **5** и **7** с хорошими выходами. В случае пирроло[1,2-*a*]пиперазинов, не содержащих метильную группу в α -положении, образуется смесь ди- и тринитропроизводных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Varian VXR-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе MS Kratos с энергией ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Исходные пирроло[1,2-*a*]пиперазины синтезированы по методике [5]. Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений приведены в табл. 1–3.

Нитрование нитрующей смесью (общая методика). К охлажденному до 0 °С раствору 2 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиперазина в 3 мл конц. H_2SO_4 при перемешивании по каплям прибавляют 6 ммоль азотной кислоты соответствующей концентрации. Перемешивают 72 ч при 20 °С, затем выливают на измельченный лед. В случае соединений **4a–d** отфильтровывают выпавший осадок и промывают его теплой водой. Маточный раствор экстрагируют бензолом, сушат ситами 3 Å, растворитель упаривают. Соединения **2a–d** и **3a–d** хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl в системе бензол–этилацетат, 1:1. В случае соединений **5–14** водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают выпавший осадок и промывают его теплой водой. Маточный раствор экстрагируют бензолом и сушат. Осадок и экстракты объединяют и хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl, в смеси раствор бензол–этилацетат, 3:1.

Нитрование ацетилнитратом (общая методика). К охлажденному до 5–10 °С раствору 6 ммоль азотной кислоты ($d = 1.35$ г/мл) в 12 ммоль уксусного ангидрида при перемешивании по каплям прибавляют раствор 2 ммоль пирроло[1,2-*a*]пиперазина в 16 ммоль уксусного ангидрида. Перемешивают 48 ч при 20 °С до исчезновения исходного соединения по ТСХ, затем выливают в холодную воду. Водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают выпавший осадок и промывают его теплой водой. Маточный раствор экстрагируют бензолом, сушат ситами 3 Å. Осадок и упаренный экстракт объединяют и хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl в смеси бензол–этилацетат, 1:1.

Нитрование азотной кислотой (общая методика). Соединения **1e** и **1f** растворяют при охлаждении до 0 °С в азотной кислоте ($d = 1.42$ г/мл). Раствор перемешивают в течение 72 ч при 20 °С, затем выливают в холодную воду. Водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают выпавший осадок и промывают его теплой водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Minguez, M. Castellote, J. Vaquero, J. Garsia-Navio, J. Alvares-Builla, O. Castano, *J. Org. Chem.*, **61**, 4655 (1996).
2. R. Buchan, M. Fraser, P. V. S. Kong Thoo Lin, *J. Org. Chem.*, **54**, 1074 (1989).
3. В. И. Теренин, Е. Л. Ручкина, И. Ф. Лещева, А. П. Плешкова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, **52**, (1997).
4. Wayland E. Noland, *Chem. Rev.*, **55**, 137 (1955).
5. В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 763 (1991).

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: vter@org.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 28.05.2004

^aИнститут элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991
