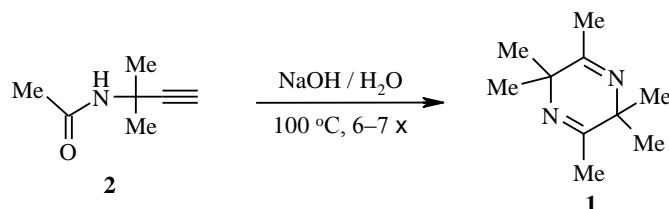


## ЦИКЛИЗАЦИЯ N-(1,1-ДИМЕТИЛ-2-ПРОПИНИЛ)АЦЕТАМИДА В 2,2,3,5,5,6-ГЕКСАМЕТИЛ-2,5-ДИГИДРОПИРАЗИН

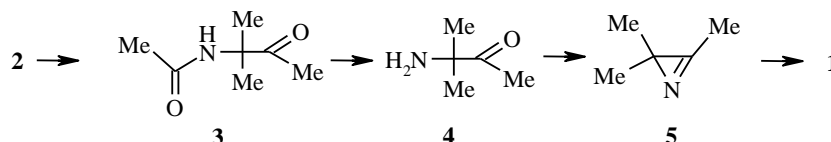
**Ключевые слова:** азириин, дигидропиразин, N-(1,1-диметил-2-пропинил)ацетамид, циклизация.

Дигидропиразины в большинстве случаев неустойчивы и являются интермедиатами в синтезе пиразинов [1]. Обычно их получают межмолекулярной конденсацией аминокетонов. Один из немногих устойчивых представителей этого класса – 2,2,3,5,5,6-гексаметил-2,5-дигидропиразин (**1**) синтезируют гидратацией ацетиленовых аминов или амидов [2–4], в том числе с использованием ртутных катализаторов [3, 4]. Однако в этих работах дигидропиразин **1** выделялся лишь в виде гидратов. Негидратированный дигидропиразин **1** получали через труднодоступный триметил-2-хлороксиран [5] или экзотический диметил-2,4-диазабицикло[3.1.0]гексан-3-он [6].

Мы нашли, что N-(1,1-диметил-2-пропинил)ацетамид (**2**) легко превращается в разбавленном (15%) водном растворе NaOH в дигидропиразин **1** с выходом 90%.



Циклизация, вероятно, идет через промежуточные 2-метил-3-оксо-2-бутилацетамид (**3**), аминокетон **4** и триметил-2-азириин (**5**):



Гидратация амида **2** в амидокетон **3** наблюдалась нами в условиях аква-термолиза [7]. Образование азирина **5** подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии ( $M = 83$ ). Интересно, что до настоящего времени для амида **2** была известна только его основно-каталитическая циклизация в 2,4,4-триметил-5-метилен-1,3-оксазолин [8].

Новая препаративная версия циклизации пропаргиламинов – простейший путь к гексаалкил-2,5-дигидропиразинам.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C дигидропиразина **1** (400 и 100 МГц соответственно) записывали на приборе Bruker DPX-400 в CDCl<sub>3</sub>, ИК спектры – на приборе Bruker IFS 25. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Hewlett-Packard HP 5971A (70 эВ, масс-селективный детектор), хроматограф HP 5890, колонка SPB-1 (жидкая фаза SE-30), длина колонки 25 м, температура испарителя 250 °С, колонки – 70–280 °С, скорость подъема температуры 20 °С/мин.

**2,2,3,5,5,6-Гексаметил-2,5-дигидропиразин (1).** Кипятят с обратным холодильником 1.0 г (8 ммоль) амида **2** в 10 мл 15% водного раствора NaOH в течение 6–7 ч. На холодильнике конденсируется влажная легкоплавкая (~35–50 °С) белая масса. После сушки ее в вакууме (~3 мм рт. ст.) в течение 10 мин получают 0.6 г белых кристаллов дигидропиразина **1**. Выход 90%. Т. пл. 66 °С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 2.00 (Me); 1.29

(Me<sub>2</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup> (KBr): 2966, 2970, 2928, 2868, 1656 (C=N); 1541, 1462, 1435, 1368, 1356, 1305, 1219, 1164, 1153, 1130, 1041, 1021, 993, 937, 874, 740, 658, 611, 598, 551, 500. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 168.73 (C=N); 55.63 (C-N); 28.10 (Me<sub>2</sub>); 22.27 (Me). Масс-спектр,  $m/e$  (*I*, %): 166 [M] (7), 125 (40), 110 (100), 95 (3), 83 (10), 69 (41), 53 (8), 55 (55), 39 (18). Найдено, %: C 72.25; H 10.86; N 16.79. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 72.29; H 10.91; N 16.85.  
**Соединение 5.** Масс-спектр,  $m/e$  (*I*, %): 85 [M + 2] (2), 84 [M + 1] (54), 83 [M] (2), 68 (7), 66 (100), 50 (13), 48 (33), 46 (58).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. С. Наметкин, *Гетероциклические соединения*, Наука, Москва, 1981, 168.
2. J. N. Gardner, *Can. J. Chem.*, **51**, 1416 (1973).
3. S. K. Chiu, M. Dube, L. Keifer, S. Szilagyí, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.*, **43**, 61 (1978).
4. A. Luedtke, K. Meng, J. W. Timberlake, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4255 (1987).
5. Ch. Herzig, J. Gasteiger, *Chem. Ber.*, **114**, 2348 (1981).
6. J. L. Gagnon, W. W. Zajac, *Synth. Commun.*, **26**, 837 (1996).
7. Е. Ю. Шмидт, А. М. Васильцов, А. И. Михалева, А. Б. Зайцев, Я.-Д. Арндт, Й. Хенкельманн, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, в печати (2002).
8. Eur. Pat. Appl. EP 872474; *Chem. Abstr.* 1998, 129, 302378.

**А. М. Васильцов, Е. Ю. Шмидт, А. И. Михалева, А. Б. Зайцев,  
Я.-Д. Арндт<sup>а</sup>, Й. Хенкельманн<sup>а</sup>, Б. А. Трофимов**

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Иркутск 664033  
e-mail: bat@irioc.irk.ru

Поступило в редакцию 06.06.2002

<sup>а</sup>BASF Aktiengesellschaft,  
Ammoniaklaboratorium ZAR/C, M 311,  
67056 Ludwigshafen, Germany

ХГС. – 2002. – № 8. – С. 1156