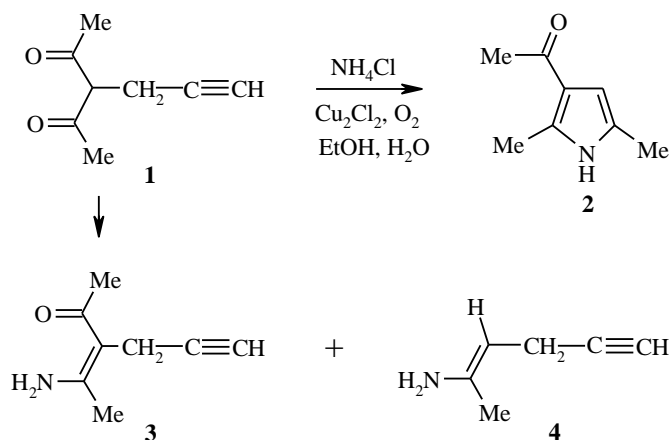


НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИРРОЛОВ

Ключевые слова: 1-ацетилбут-3-инилметилкетон, 3-ацетил-2,5-диметилпиррол, циклизация.

Известны методы получения NH-пирролов из эфиров α -амино- β -кето-кислот и кетонов (метод Кнорра), из 1,4-дикетонов и аммиака, взаимодействием β -кетокислот с аммиаком и хлорпроизводным кетона (метод Ганча) [1], метод, основанный на реакции гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом (реакция Трофимова), а также на взаимодействии кетоксимов с винилгалогенидами, с 1,2-дихлор- или 1,2-дибромэтаном [2].

Мы впервые нашли, что 2,5-диметил-3-ацилпиррол (**2**) может быть получен взаимодействием 1-ацетилбут-3-инилметилкетона (**1**) с хлоридом аммония в водно-этанольном растворе при катализе свежеприготовленным Cu_2Cl_2 при непрерывном пропускании воздуха и нагревании при 50–60 °С.



Максимальный выход пиррола **2** (49%) был достигнут при использовании трехкратного избытка Cu_2Cl_2 и десятикратного избытка NH_4Cl . Пиррол **2**, строение которого подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, – довольно устойчивое соединение, темнеющее на свету. Может храниться продолжительное время на холоду, в темном месте, при хроматографировании на силикагеле частично разлагается до енамина и исходного кетона.

Взаимодействие дикетона **1** с водным аммиаком в водном этаноле при температуре 50–60 °С приводит к образованию только смеси енаминов **3** и **4** в соотношении 4:1. Пиррол **2** не образуется также при реакции дикетона **1** с NH_4Cl в водно-этанольном растворе при катализе CuCl_2 .

1-Ацетилбут-3-инилметилкетон (1) получают по известной методике из ацетилацетона и бромистого пропаргила [3].

3-Ацетил-2,5-диметилпиррол (2). К раствору 5.35 г (0.1 моль) NH_4Cl и 2.97 г (0.03 моль) свежеприготовленного Cu_2Cl_2 в 25 мл воды при интенсивном перемешивании и пропускании воздуха добавляют раствор 1.32 г (0.01 моль) дикетона **1** в 15 мл EtOH . Нагревают при 50–60 °С в течение 2 ч. После охлаждения добавляют насыщенный раствор NaCl и раствор NH_3 . Экстрагируют бензолом, бензол отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl (d 40 мм, h 130 мм) в системах бензол–ацетон, 10:1, затем 10:2. Получают 0.67 г (49%) пиррола **2** в виде светло-оранжевого порошка с т. пл. 81–82 °С; R_f 0.69 (Silufol UV-254, бензол–ацетон, 5:1). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1360, 1376, 1448, 1524, 1592 (C=C–N пиррола), 1620 (C=O), 3160 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.18 (3H, с, 5- CH_3); 2.36 (3H, с, 2- CH_3); 2.48 (3H, с, –C(O)– CH_3); 6.14 (1H, с, 4-H); 9.21 (1H, с, N–H). Найдено: m/z 137 $[\text{M}]^+$. Вычислено: $M = 137$. Найдено, %: C 70.01; H 8.54. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено, %: C 70.04; H 8.08.

1. *Химия. Справочное руководство*, пер. с нем. Химия, Ленинград, 1975.
2. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука СО, Новосибирск, 1984.
3. И. Губен, *Методы органической химии*, ОНТИ, Москва, 1935, **3** (2), 439.

С. А. Визер, Е. Х. Дедешко, К. Б. Ержанов

*Институт химических наук им. А. Б. Бектурова
Министерства образования и науки Республики
Казахстан, Алматы 480100
e-mail: vizer@astel.kz*

Поступило в редакцию 13.03.2001