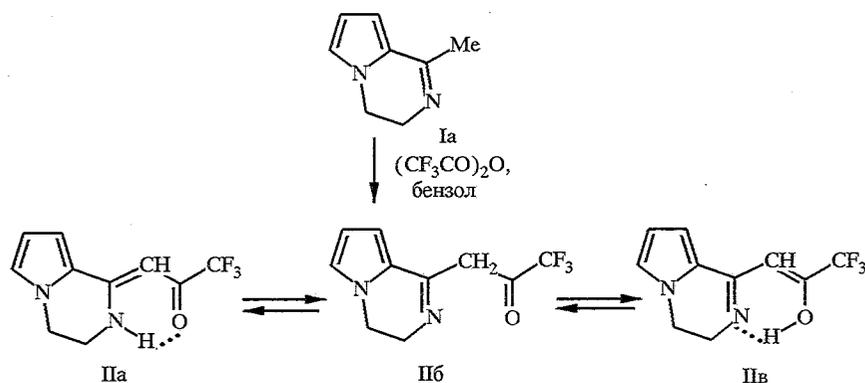


## ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ 1-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИНОВ

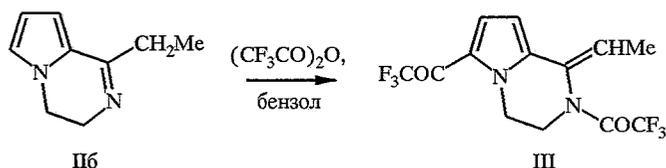
Известно, что пирролы достаточно легко ацилируются с образованием продуктов замещения по  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениям пиррольного кольца [1]. Так, реакция с трифторуксуным ангидридом быстро протекает при 0 °С [2].

В молекуле 1-метил-3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазина (Ia) имеется два реакционных центра, по которым наиболее вероятно атака электрофила — это аминный атом азота пиразинового кольца N<sub>2</sub> и атом углерода C<sub>6</sub> ( $\alpha$ -положение пиррольного кольца). Однако в результате взаимодействия соединения Ia с трифторуксуным ангидридом в бензоле из реакционной смеси с выходом 50% был выделен 1,1,1-трифторо-3-(1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиазин-1-илиден)ацетон (IIa) (по данным ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и масс-спектров), т. е. образовался продукт замещения по метильной группе в положении 1 дигидропирролопиазина Ia. Известно, что азотистые аналоги 1,3-дикетонов могут существовать в виде трех таутомерных форм [3], в нашем случае в виде изомеров IIa—в.



В спектрах ЯМР, аналогично известным соединениям [4], наблюдаются сигналы только одной из таутомерных форм (при этом отсутствуют сигналы протонов метиленовой группы в положении 1 иминокетонной формы IIб), а именно енаминокетонной формы IIa.

При замене в исходном 3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пиазине метильной группы в положении 1 на этильную (соединение IIб) в тех же условиях с выходом 48% был получен 2,6-ди(трифторацетил)-1-этилиден-1,2,3,4-тетрагидропирроло-[1,2-*a*]пиазин (III) (ПМР, масс-спектроскопия).



Соединение III является смесью *Z*- и *E*-изомеров относительно двойной связи в положении 1, причем каждый из изомеров может в свою очередь существовать в виде двух конфигурационных изомеров *Z* и *E*, возникающих из-за отсутствия свободного вращения вокруг связи C—N амидной группы [5]. В спектре ПМР соединения III наблюдаются сигналы только двух изомеров (из четырех возможных).

1,1,1-Трифторо-3-(1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиразин-1-илиден)ацетон (II).  $T_{пл}$  142...143 °С. Спектр ПМР ( $CDCl_3$ , 400 МГц): 3,76 (2H, м, 4-H); 4,17 (2H, м, 4-H); 5,77 (1H, с, 1-CH); 6,30 (1H, д, д,  $J_{76}=2,4$ ,  $J_{78}=3,86$  Гц, 7-H); 6,85 (1H, д, д,  $J_{86}=1,35$ ,  $J_{87}=3,86$  Гц, 8-H); 6,9 (1H, д, д,  $J_{67}=2,4$ ,  $J_{68}=1,35$  Гц, 6-H); 11,05 м. д. (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 МГц): 39,74, 43,55 (3,4-C), 83,11 (CH=C), 110,85, 113,80 (7,8-C), 118,01 ( $J_{CF}=288$  Гц,  $CF_3$ ), 122,53 (8a-C), 126,15 (6-C), 155,92 (1-C), 175,09 м. д. ( $J_{CF}=32$  Гц, C=O). Масс-спектр: 230 ( $M^+$ ).

2,6-Ди(трифторацетил)-1-этилиден-1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-*a*]пиразин (III).  $T_{пл}$  127 °С. Спектр ПМР ( $CDCl_3$ , 400 МГц): мажорный изомер: 2,08 (3H, д,  $J=7,33$  Гц, =CH—CH<sub>3</sub>), 4,19...4,28 (2H, м, 3-H), 4,50...4,63 (2H, м, 4-H), 6,11 (1H, м, =CH—CH<sub>3</sub>), 6,56 (1H, м, 7-H), 7,29 (1H, м, 8-H). Минорный изомер: 1,74 (3H, д,  $J=7,49$  Гц, =CH—CH<sub>3</sub>), 3,3...5,2 (4H, м, 3,4-H), 6,41 (1H, м, =CH—CH<sub>3</sub>), 6,52 (1H, м, 7-H), 7,22 (1H, м, 8-H). Масс-спектр: 340 ( $M^+$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cadamuro S., Degani I., Dughera S., Fochi R., Gatti A., Piscopo L.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I — 1993. — N 3. — P. 273.
2. *Cooper W., D* // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 23. — P. 1382.
3. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* // Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, 1968. — С. 518.
4. *Dudek G. O., Holm R. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 2691.
5. *Stewart W. E., Siddall T. H.* // Chem. Rev. — 1970. — Vol. 70. — P. 517.

В. И. Теренин, Е. В. Кабанова, М. А. Ковалкина,  
А. В. Борисов

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

Поступило в редакцию 01.07.98

ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1272

### ПРЯМОЕ АМИДИРОВАНИЕ (2-БЕНЗАЗОЛИЛТИО)УКСУСНЫХ КИСЛОТ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ КАРБОДИИМИДАМИ

Карбоновые кислоты реагируют с карбодиимидами с образованием ангидридов кислот и N,N'-дизамещенных мочеви́н и/или N-ацил-N,N'-дизамещенных мочеви́н [1, 2]. В указанной реакции, как правило, исследовались простейшие алифатические и ароматические кислоты и карбодиимиды [3, 4].

Имеется только одно сообщение о взаимодействии с карбодиимидами (2-гетерилтио)уксусных кислот. В частности, было показано [5], что (2-пиридилтио)уксусная кислота при действии дициклогексилкарбодиимида превращается в тиазол [3,2-*a*]пиридиный-3-оксид.

Обнаруженное нами ранее [6] аномальное протекание реакции алифатических и ароматических карбоновых кислот с пространственно затрудненными карбодиимидами послужило весомой предпосылкой для исследования (2-бензазолилтио)уксусных кислот Ia—в. Найдено, что кислоты Ia—в реагируют с пространственно затрудненными карбодиимидами (IIa,б) при нагревании в бензоле, давая с высоким выходом амиды (2-бензазолилтио)уксусных кислот IIIa—е и изоцианаты (IVa,б), т. е. реализуется прямое амидирование кислот типа I.