

УДК 547.834.2:547.759.5

Неожиданная реакция 6-нитроиндолизина с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты

А. И. Зинин, Е. В. Бабаев*

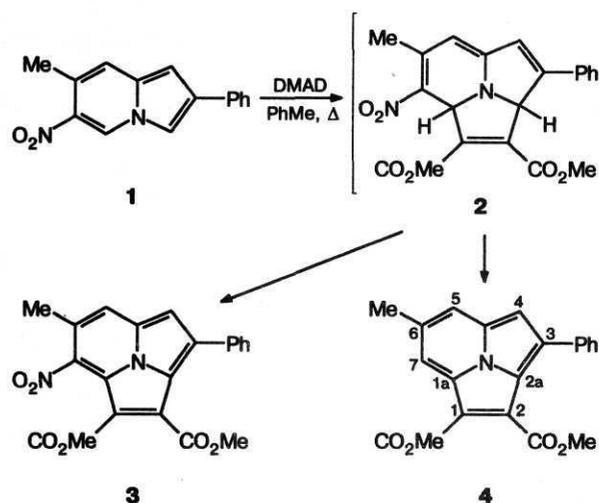
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119899 Москва, Воробьевы горы.

Факс: (095) 932 8846. E-mail: eugene@babaev.chem.msu.su

Известно, что индолизины легко вступают в реакцию так называемого [8+2]-циклоприсоединения, разрешенного правилами орбитальной симметрии¹⁻⁴ с образованием производных цикл[3.2.2]азин. Механизм реакции на протяжении многих лет оставался предметом дискуссии, а влияние заместителей в пиридиновом фрагменте индолизина на особенности протекания этой реакции остается неизученным.

Нами впервые исследована реакция 6-нитроиндолизина **1** с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД).

Реакция завершается за 3 ч с образованием наряду с ожидаемым нитроциклазином (**3**) не содержащего нитрогруппы циклазина **4** (соотношение **3** : **4** 2 : 7). Структура полученных соединений доказана данными ЯМР ¹H, масс-спектров и элементного анализа. В спектре ЯМР ¹H соединения **3** наблюдаются



синглеты Н(4) и Н(5), не перекрывающиеся с сигналами протонов фенильной группы. В спектре ЯМР ^1H циклазина **4** к тем же сигналам добавляется наиболее слабopольный синглет протона Н(7) при 8.14 м.д. Слабopольный сдвиг сигнала Н(7) в область 8.3 м.д. отмечался ранее⁵ для 1,2-диметокси-карбонилциклазина.

Образование циклазина **3** в результате дегидрирования аддукта [8+2]-циклоприсоединения **2** вполне аналогично ранним результатам. Между тем неожиданное отщепление нитрогруппы в ходе реакции можно, по-видимому, связать с возможностью миграции протона из положения **2a** в положение **7** диенаминовой структуры промежуточного соединения **2** с последующим элиминированием HNO_2 .

7-Метил-6-нитро-2-фенилиндозин (**1**) получали по описанной методике⁶. Реакцию нитроиндози-зина **1** (1.00 г, 3.96 ммоль) с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (0.56 мл, 4.55 ммоль) в толуоле (25 мл) проводили в атмосфере аргона. Реакционную смесь нагревали 3 ч при 100 °С, после чего растворитель упарили в вакууме и остаток подвергли колоночной хроматографии на SiO_2 (10 → 33% этилацетата в гексане). Выделили 0.424 г (31%) 6-метил-1,2-диметоксикарбонил-3-фенилцикл[3.2.2]азина (**4**). Т. пл. 185–186 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.73 (с, 3 Н, Me), 3.94 (с, 3 Н, MeOOC), 4.00 (с, 3 Н, MeOOC), 7.31 (с, 1 Н, Н(4)),

7.33–7.55 (м, 3 Н, Ph), 7.67 (с, 1 Н, Н(5)), 7.71–7.81 (м, 2 Н, Ph), 8.14 (с, 1 Н, Н(7)). Масс-спектр (m/z): 347 (M^+). Вычислено (%): С, 72.61; Н, 4.93; N, 4.03. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Найдено (%): С, 72.75; Н, 4.83; N, 3.88.

Из последующих фракций выделено 0.133 г (9%) 6-метил-1,2-диметоксикарбонил-7-нитро-3-фенилцикл[3.2.2]азина **3**. Т. пл. 207–209 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.72 (с, 3 Н, Me), 3.91 (с, 3 Н, MeOOC), 3.95 (с, 3 Н, MeOOC), 7.40 (с, 1 Н, Н(4)), 7.42–7.57 (м, 3 Н, Ph), 7.68–7.78 (м, 2 Н, Ph), 7.80 (с, 1 Н, Н(5)). Масс-спектр (m/z): 392 (M^+). Вычислено (%): N, 7.14. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Найдено (%): N, 7.00.

Список литературы

1. A. Galbraith, T. Small, R. A. Barnes, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 453.
2. W. Flitsch, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky and C. W. Rees, Pergamon, Oxford, 1984, **4**, 443.
3. F. J. Swinborne, J. H. Hunt, and G. Klinkert, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1978, **23**, 103.
4. S. Ikeda, S. Kajigaeshi, and S. Kanemasa, *Chem. Lett.*, 1976, 367.
5. L. M. Jackman, Q. N. Porter, and G. R. Underwood, *Austral. J. Chem.*, 1965, **18**, 1221.
6. С. И. Бобровский, Е. В. Бабаев, Ю. О. Васильев, Ю. Г. Бундель, *Вестник МГУ, Химия*, 1987, **27**, 82.

Поступило в редакцию 14 января 1997

Unexpected reaction of 6-nitroindolizine with dimethyl acetylenedicarboxylate

A. I. Zinin and E. V. Babaev*

M. V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department,
Vorob'yovy Gory, 119899 Moscow.
Fax: 007 (095) 932 8846. E-mail: eugene@babaev.chem.msu.su

7-Methyl-6-nitro-2-phenylindolizine in the reaction with dimethyl acetylenedicarboxylate undergoes [8+2] cycloaddition followed by aromatization to form the expected 1,2-dimethoxycarbonyl-6-methyl-7-nitro-3-phenylcycl[3.2.2]azine and an unexpected product of denitration, 1,2-dimethoxycarbonyl-6-methyl-3-phenylcycl[3.2.2]azine.

Key words: indolizine, 6-nitroindolizine, cycl[3.2.2]azine, [8+2] cycloaddition.

Received January 14, 1997