

В. И. Теренин, Е. А. Сумцова, Е. В. Кабанова, А. П. Плешкова^а,
Н. В. Зык

ДИПИРРОЛО[1,2-*a*;2',1'-*c*]ПИРАЗИНЫ

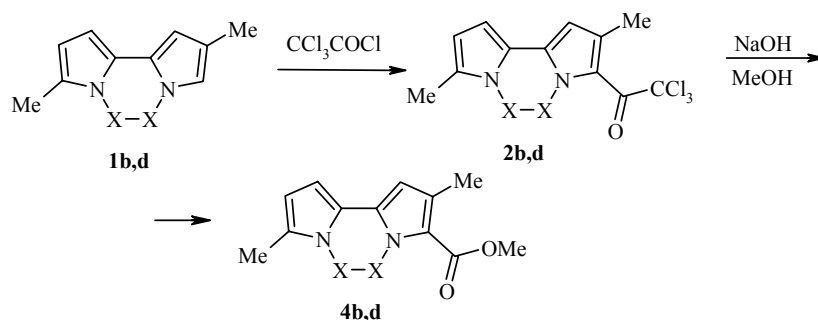
8*. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДУ ДИПИРРОЛО[1,2-*a*;2',1'-*c*]-
ПИРАЗИНОВ И 5,6-ДИГИДРОДИПИРРОЛО[1,2-*a*;2',1'-*c*]ПИРАЗИНОВ.
АЦИЛИРОВАНИЕ ДИПИРРОЛО[1,2-*a*,2',1'-*c*]ПИРАЗИНОВ

Ацилированием дипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразинов и 5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразинов хлорангидридом трихлоруксусной кислоты, *p*-тозилизоцианатом и дихлорангид-ридом изоцианатофосфорной кислоты (изоцианат Кирсанова) синтезированы эфиры, нитрилы, амиды ряда дипирроло[1,2-*a*,2',1'-*c*]пиразинов.

Ключевые слова: дипирроло[1,2-*a*,2',1'-*c*]пиразины, 5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*,2',1'-*c*]пиразины, ацилирование.

Дипирроло[1,2-*a*,2',1'-*c*]пиразины легко вступают в реакции электрофильного замещения, такие как ацилирование, нитрование, аминометилирование, формилирование [2]. В продолжение этих исследований была изучена реакционная способность дипирролопиразинов **1a,b** и их 5,6-дигидроаналогов **1c,d** в условиях реакции трихлорацетилирования хлорангидридом трихлоруксусной кислоты.

Местом первоначальной атаки трихлорацетил-катиона является свободное α -положение пиррольного кольца. В реакции 2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразина (**1b**) и его дигидроаналога **1d** с эквимолярным количеством хлорангидрида трихлоруксусной кислоты с высокими выходами получают продукты монозамещения **2b,d**.

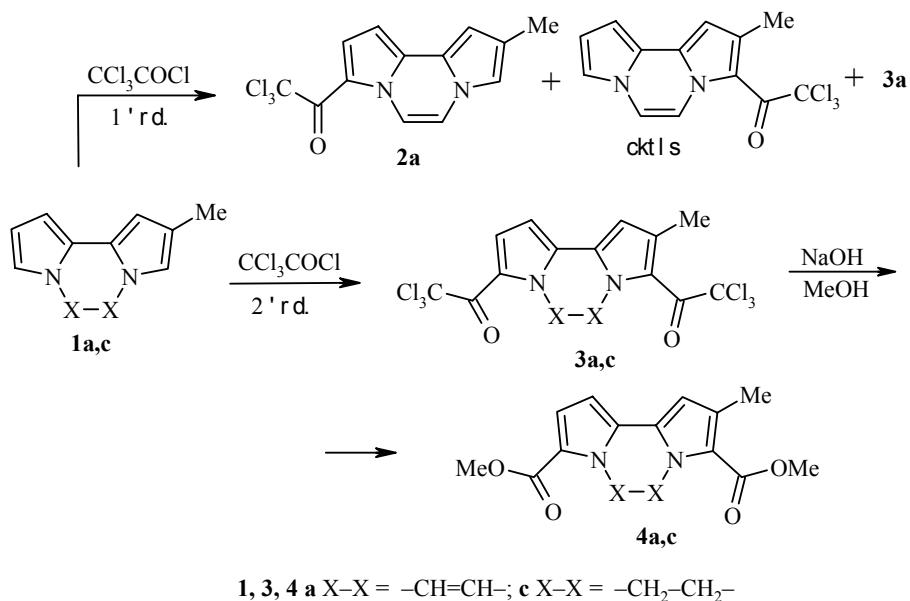


1, 2, 4 **b** X-X = -CH=CH-; **d** X-X = -CH₂-CH₂-

^а Сообщение 7 см. [1].

В случае 2-метилдипирролопиазинов **1a,c**, имеющих два свободных α -положения пиррольных колец, могут образовываться продукты ацилирования как по одному, так и по двум пиррольным кольцам молекулы, причем результат реакции зависит от соотношения субстрат : реагент.

Согласно квантово-химическим расчетам, в дипирролопиазине **1a** π -орбитальные плотности на ВЗМО положений 3 и 8 практически одинаковы, но термодинамически более стабильны катионы, образующиеся при электрофильной атаке по положению 3. Однако образование 8-замещенных производных менее стерически затруднено. При трихлорацетилировании пирролопиазина **1a** эквимольным количеством реагента кроме продукта дизаменения **3a** был выделен 2-метил-8-трихлорацетилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (**2a**), в соотношении 2:1, соответственно, и лишь в следовых количествах 2-метил-3-трихлорацетилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (на основании анализа спектра ЯМР ^1H реакционной смеси), что можно объяснить доминированием пространственного фактора. При трихлорацетилировании дипирролопиазинов **1a,c** двукратным избытком реагента были получены продукты дизаменения: соответственно, 2-метил-3,8-дитрихлорацетилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (**3a**) и 2-метил-3,8-дитрихлорацетил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (**3c**).

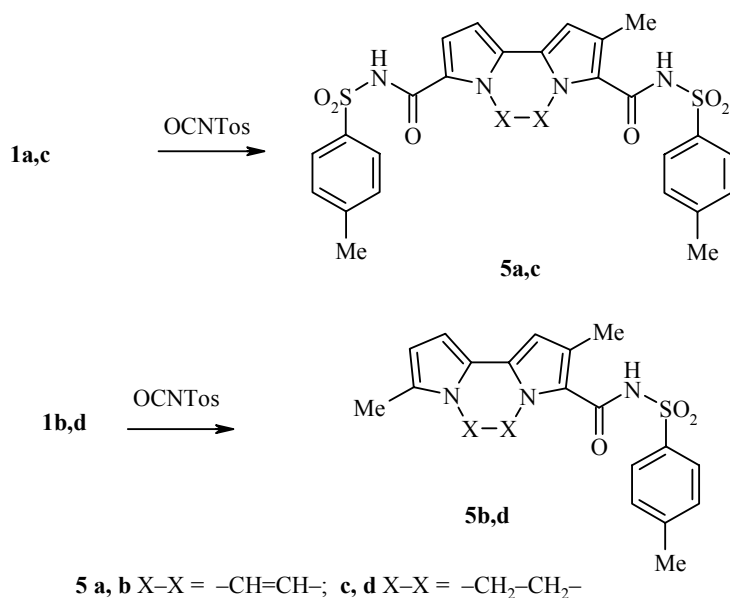


В большинстве случаев тригалогенацетилпирролы под воздействием гидроксид-иона, вступают в галоформную реакцию с образованием пирролкарбоновых кислот и тригалогенометана: трифторацетилпиррол не реагирует со спиртами, однако его трихлораналог в условиях щелочного катализа был преобразован в сложный эфир с выходом более 80% [3]. Трихлорацетилдипирролопиазины при обработке спиртовым раствором щелочи легко вступают в галоформную реакцию и превращаются в соответствующие сложноэфирные производные дипирролопиазинов **4a-d**.

Арилсульфонилоцианаты используются для С-ацилирования электро-

нообогатенных азотистых гетероциклов. Однако литературные данные о таких реакциях весьма противоречивы. Так, согласно данным [4] пиррол реагирует с *p*-тозилизоцианатом по положению 3 – β-положению пиррольного кольца. В более поздних работах [5, 6] на основании данных спектров ЯМР ¹H было доказано, что пиррол и N-метилпиррол реагируют с *o*-хлор-бензолсульфонилоизоцианатом по α-положению.

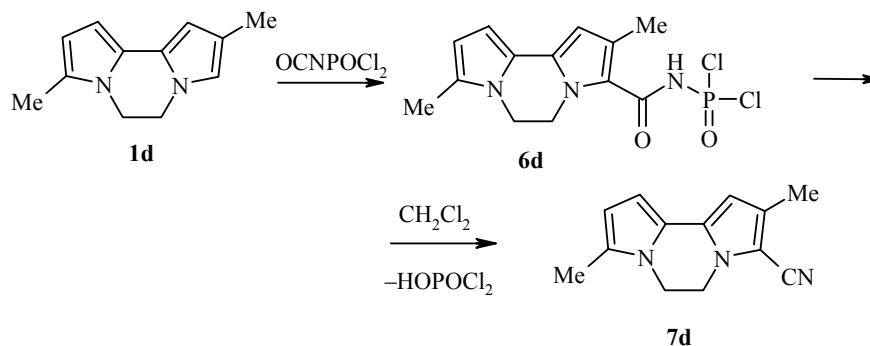
В качестве реагента нами был выбран *p*-тозилизоцианат как один из наиболее активных изоцианатов в реакциях электрофильного замещения [6]. Дипирролопиразины вступают в реакцию ацилирования, давая продукты замещения по α-положению пиррольных колец. Для 2-метилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразина (**1a**) и 5,6-дигидроаналога **1c** при соотношении реагентов 1:2 с выходами порядка 90% были получены продукты дизамещения **5a,c**. При эквимольном соотношении реагентов получалась сложная смесь моно- и дизамещенных продуктов и исходного дипирролопиразина. В реакции соединения **1b** и 2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразина (**1d**) с *p*-тозилизоцианатом при эквимольном соотношении реагентов были получены продукты монозамещения, соответственно N¹-[(2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразин-3-ил)карбонил]-4-бензолсульфонамид (**5b**) и N¹-[(2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразин-3-ил)карбонил]-4-бензолсульфонамид (**5d**). При использовании избытка *p*-тозилизоцианата получена смесь дизамещенных продуктов, разделить которую не удалось.



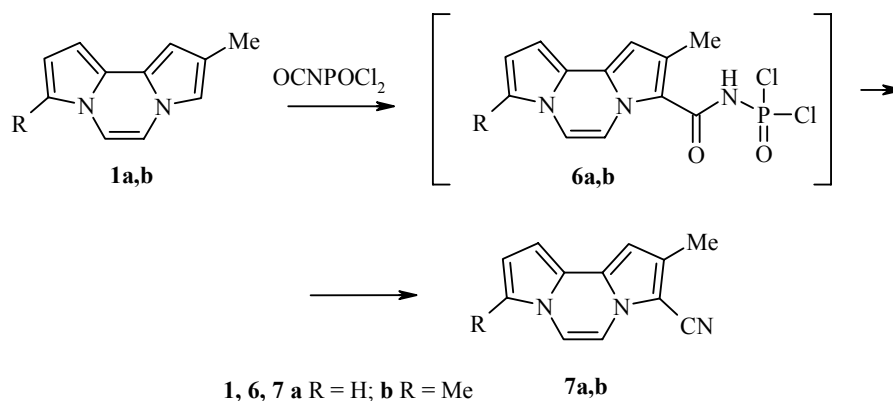
Другим активным С-ацилирующим агентом является дихлорангидрид изоцианатофосфорной кислоты (изоцианат Кирсанова), взаимодействуя с которым, например, N-метилпиррол, индол и 2-метилфуран образуют дихлорангидриды N-гетариламидофосфорных кислот [7].

Взаимодействием соединения **1d** с изоцианатом Кирсанова был получен дихлорангидрид N-(2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]-

пиразин-3-карбоксамидофосфорной кислоты (**6d**). В спектре ЯМР ^{31}P в CDCl_3 этого соединения зафиксирован сигнал атома фосфора при 7.503 м. д.



Полученный дихлорангидрид **6d** является крайне неустойчивым соединением, которое в растворе хлористого метилена при комнатной температуре превращается в 2,8-диметил-5,6-дигидропирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]-пиразин-3-карбонитрил (**7d**). В реакциях дипирролопиразинов **1a–c** с изоцианатом Кирсанова промежуточные дихлорангидриды **6a–c** не выделяли.



В реакциях изоцианата Кирсанова с дипирролопиразинами **1a,b**, были выделены продукты монозамещения по положению 3 – нитрилы **7a,b**. Кроме этого, по данным ТСХ и хроматомасс-спектрометрии, в реакции 2-метилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиразина (**1a**), имеющего два свободных α -положения пиррольных колец, с изоцианатом Кирсанова в следовых количествах образуется динитрил.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % * Вычислено, %			T _{пл} , °C	Масс-спектр, m/z (I _{отн} , %)	Выход, %
		C	H	N			
2a	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O					M ⁺ 314 (21), 280 (12), 253 (12), 251 (19), 217 (7), 198 (26), 197 (100), 170 (15), 169 (77), 168 (14)	11
2b	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O		M ⁺ <u>327.993710</u> 327.993693		142 (с разл.)	M ⁺ 328 (24), 294 (5), 265 (12), 212 (15), 211 (100), 183 (41), 115 (2), 106 (6), 92 (4), 91 (7)	69
2d	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O	<u>50.91</u> 50.70	<u>3.62</u> 3.95	<u>8.25</u> 8.45	172	M ⁺ 330 (8), 296 (9), 267 (14), 233 (12), 214 (15), 213 (77), 186 (12), 185 (60), 183 (13)	88
3a	C ₁₅ H ₈ Cl ₆ N ₂ O ₂		M ⁺ <u>457.872440</u> 457.871694		159–160	M ⁺ 458 (3), 397 (6), 345 (17), 343 (45), 341 (46), 309 (19), 307 (31), 250 (15), 196 (36), 168 (10), 115 (12), 112 (44)	72
3c	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₆ N ₂ O ₂		M ⁺ <u>459.888670</u> 459.887344		196	M ⁺ 460 (2), 399 (8), 345 (40), 343 (41), 311 (15), 309 (24), 252 (10), 198 (18), 170 (9), 142 (19), 115 (20), 113 (46)	64
4a	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	<u>62.31</u> 62.93	<u>5.06</u> 4.93	<u>9.65</u> 9.78	188	M ⁺ 286 (100), 225 (41), 228 (45), 227 (41), 168 (18), 142 (10), 140 (11), 112 (29), 63 (15)	47
4b	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	<u>69.79</u> 69.41	<u>6.42</u> 5.82	<u>6.32</u> 5.78	150	M ⁺ 242 (100), 241 (43), 211 (15), 184 (44), 183 (52), 182 (13), 181 (11), 121 (11), 91 (21), 57 (11)	59
4c	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄	<u>62.59</u> 62.49	<u>5.57</u> 5.59	<u>9.65</u> 9.72	186	M ⁺ 288 (100), 258 (9), 257 (23), 230 (20), 229 (19), 214 (3), 197 (2), 169 (7), 144 (8), 142 (4), 116 (3), 115 (6), 89 (4), 59 (4)	52
4d	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄	<u>68.83</u> 68.83	<u>6.51</u> 6.60	<u>11.30</u> 11.47	154	M ⁺ 244 (100), 243 (25), 228 (4), 213 (14), 186 (28), 185 (34), 169 (6), 122 (8), 92 (9), 71 (10), 57 (17), 43 (28)	68

5a	$C_{27}H_{24}N_4O_6S_2$	<u>57.37</u> 57.43	<u>4.09</u> 4.28	<u>9.66</u> 9.92	246–247	[M ⁺ –197] 367 (4), 197 (28), 170 (55), 169 (44), 155 (53), 92 (12), 91 (100), 89 (10), 65 (27), 63 (13), 40 (20)	91
5b	$C_{20}H_{19}N_3O_3S$	<u>62.44</u> 62.97	<u>4.97</u> 5.02	<u>10.75</u> 11.02	198–200	M ⁺ 381 (26), 211 (21), 197 (26), 184 (77), 183 (100), 155 (48), 92 (13), 91 (96), 65 (20), 63 (10), 39 (11)	79
5c	$C_{27}H_{26}N_4O_6S_2$	<u>57.31</u> 57.23	<u>4.70</u> 4.62	<u>9.73</u> 9.89	202	[M ⁺ –197] 369 (3), 197 (16), 172 (38), 171 (27), 155 (38), 92 (11), 91 (100), 65 (24), 63 (10), 39 (11)	82
5d	$C_{20}H_{19}N_3O_3S$		M ⁺ <u>383.130364</u> 383.132200		192–194	M ⁺ 383 (7), 197 (18), 187 (13), 186 (100), 185 (75), 144 (32), 93 (12), 92 (16), 91 (44), 65 (9)	98
6 d	$C_{13}H_{14}Cl_2N_3O_2P$				123 (с разл.)		87
7a	$C_{12}H_9N_3$	<u>73.97</u> 73.83	<u>4.81</u> 4.65	<u>21.51</u> 21.52	132	M ⁺ 195 (100), 194 (61), 193 (11), 169 (7), 140 (7), 115 (4), 97 (15), 63 (12)	42
7b	$C_{13}H_{11}N_3$	<u>74.59</u> 74.62	<u>5.34</u> 5.30	<u>19.94</u> 20.08	161	M ⁺ 209 (86), 208 (100), 207 (10), 193 (6), 127 (3), 103 (13), 77 (5), 63 (5)	67
7c	$C_{12}H_{11}N_3$	<u>73.26</u> 73.07	<u>5.92</u> 5.62	<u>21.54</u> 21.30	126	M ⁺ 197 (100), 196 (29), 194 (4), 181 (7), 169 (6), 142 (5), 115 (4), 98 (10), 97 (4)	34 (14)
7d	$C_{13}H_{11}N_3$	<u>73.71</u> 73.91	<u>5.99</u> 6.20	<u>19.64</u> 19.89	162–163	M ⁺ 211 (100), 210 (70), 195 (5), 186 (5), 185 (5), 105 (7), 104 (11)	63
8c	$C_{13}H_{10}N_4$						6

* Для соединений **2b**, **3a,c** и **5d** приведен масс-спектр высокого разрешения.

Спектры ЯМР ^1H соединений 2–8

Со- еди- нение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, J , Гц)							
	Протоны и заместители пиррольных циклов					Протоны пирраинового ядра		Другие протоны
	H (1)	R (2)	H(R) (8)	H (9)	H(R) (10)	H (5)	H (6)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2a	6.68 (1H, уш. с)	2.31 (3H, уш. с)		7.88 (1H, д, $J_{9,10} = 4.8$)	6.61 (1H, д, $J_{10,9} = 4.8$)	7.34 (1H, д, $J_{5,6} = 6.3$)	8.74 (1H, д, $J_{6,5} = 6.1$)	7.07 (1H, уш. с, H-3)
2b	6.47 (1H, уш. с.)	2.73 (3H, уш. с)	2.45 (3H, уш. с)	6.43 (1H, д, д, $J_{9,10} = 3.8$; $J_{\text{H,CH}_3} = 0.8$)	6.94 (1H, д, $J_{10,9} = 3.8$)	8.59 (1H, д, $J_{5,6} = 6.3$)	7.13 (1H, д, $J_{6,5} = 6.4$)	
2d	6.20 (1H, д, $J_{\text{H,CH}_3} = 0.7$)	2.56 (3H, уш. с)	2.29 (3H, уш. с)	5.98 (1H, д, д, $J_{9,10} = 3.7$; $J_{\text{H,CH}_3} = 0.7$)	6.41 (1H, д, $J_{10,9} = 3.7$)	4.63 (2H, м)	4.09 (2H, м)	
3a	6.79 (1H, с)	2.78 (3H, уш. с)		7.95 (1H, д, $J_{9,10} = 4.8$)	6.87 (1H, д, д, $J_{10,9} = 4.8$ $J_{10,6} = 0.5$)	8.75 (1H, д, $J_{5,6} = 6.4$)	8.90 (1H, д, $J_{6,5} = 6.4$)	
3c	6.46 (1H, д, $J_{\text{H,CH}_3} = 0.8$)	2.57 (3H, уш. с)		7.58 (1H, д, $J_{9,10} = 4.8$)	6.55 (1H, д, $J_{10,9} = 4.8$)	4.63 (2H, м)	4.86 (2H, м)	
4a	6.55 (1H, уш. с)	2.50 (3H, уш. с)	–*	7.33 (1H, д, $J_{9,10} = 4.5$)	6.63 (1H, д, д, $J_{10,9} = 4.2$; $J_{10,6} = 0.6$)	8.58 (1H, д, $J_{5,6} = 6.6$)	8.68 (1H, д, $J_{6,5} = 6.6$)	3.90 (3H, с, OCH ₃ -8); 3.93 (3H, с, OCH ₃ -3)**

4b	6.39 (1H, уш.)	2.49 (3H, уш. с)	2.45 (3H, уш. с)	6.35 (1H, д. д, $J_{5,10} = 3.5$; $J_{H,CH_3} = 0.6$)	6.59 (1H, д. д, $J_{10,9} = 3.7$; $J_{10,6} = 0.4$)	8.60 (1H, д, $J_{5,6} = 6.3$)	7.19 (1H, д, $J_{6,5} = 6.2$; $J_{6,10} = 0.4$)	3.91 (3H, с, OCH ₃ -3)
4c	6.26 (1H, уш. с)	2.34 (3H, уш. с)	—*	6.97 (1H, д, $J_{5,10} = 4.1$)	6.35 (1H, д, $J_{10,9} = 4.1$)	4.73 (4 H, с)		3.83 (3H, с, OCH ₃ -8); 3.86 (3H, с, OCH ₃ -3)**
4d	6.09 (1H, уш. с)	2.33 (3H, уш. с)	2.26 (3H, д, $J_{CH_3,H} = 0.7$)	5.93 (1H, д. д, $J_{9,10} = 3.6$; $J_{H,CH_3} = 0.6$)	6.29 (1H, д, $J_{10,9} = 3.5$)	4.72 (2H, м)	4.04 (2H, м)	3.83 (3H, с, OCH ₃ -3)
5a	6.88 (1H, уш. с)	—*	—*	7.81 (1H, д, $J_{5,10} = 4.7$)	6.96 (1H, д, $J_{10,9} = 4.5$)	8.49 (1H, д, $J_{5,6} = 6.2$)	8.09 (1H, д, $J_{6,5} = 6.0$)	2.35, 2.38, 2.46 (9H, 3с, CH ₃ - 2, 2CH ₃ -Tos)**; 7.52 (4H, м, <i>m</i> -Tos); 7.95–8.00 (4H, м, <i>o</i> -Tos)
5b	6.36 (1H, уш. с)	—*	2.42 (3H, с)	6.37 (1H, д, $J_{5,10} = 3.7$)	6.60 (1H, д, $J_{10,9} = 3.9$)	8.51 (1H, д, $J_{5,6} = 6.3$)	7.03 (1H, д, $J_{6,5} = 6.2$)	2.44, 2.58 (6H, 2с, CH ₃ -2, CH ₃ -Tos)**; 7.36 (2H, д, $J = 8.2$, <i>m</i> -Tos); 8.06 (2H, д, $J = 8.2$, <i>o</i> -Tos)
5c	(1H, уш. с)	—*	—*	6.91 (1H, д, $J_{5,10} = 4.4$)	6.31 (1H, д, $J_{5,10} = 4.5$)	4.50 (2H, м)	4.56 (2H, м)	2.41, 2.43, 2.44 (9H, 3с, CH ₃ -2, 2CH ₃ - Tos)**; 7.34 (4H, м, <i>m</i> -Tos); 7.98–8.01 (4H, м, <i>o</i> -Tos)
5d	6.07 (1H, уш.)	—*	2.24 (3H, с)	5.93 (1H, д, $J_{5,10} = 3.6$)	6.31 (1H, д, $J_{10,9} = 3.5$)	4.63 (2H, м)	3.96 (2H, м)	2.43, 2.44 (6H, 2с, CH ₃ -2, CH ₃ -Tos)**; 7.35 (2H, д, $J = 8.2$, <i>m</i> -Tos); 8.02 (2H, д, $J = 8.2$, <i>o</i> -Tos)

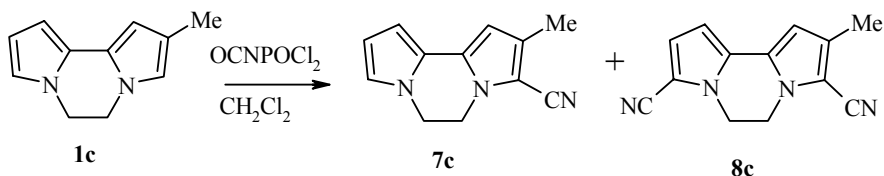
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6d	6.06 (1H, c)	2.27 (3H, c)	2.23 (3H, c)	5.94 (1H, д, $J_{9,10} = 3.2$)	6.29 (1H, д, $J_{10,9} = 3.5$)	4.22 (2H, м)	4.11 (2H, м)	4.40 (1H, уш. с, NH)
7a	6.32 (1H, уш. с)	2.35 (3H, д, $J_{\text{CH}_3, \text{H}} = 0.7$)	7.08 (1H, д. д, $J_{8,9} = 2.5$; $J_{8,10} = 1.6$)	6.59–6.60 (2H, м)		7.20 (1H, д, $J_{5,6} = 6.1$)	7.17 (1H, д, $J_{6,5} = 6.1$)	
7b	6.33 (1H, уш. с)	2.44 (3H, д, $J_{\text{CH}_3, \text{H}} = 0.8$)	2.38 (3H, уш. с)	6.35 (1H, д. д, $J_{9,10} = 3.9$; $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 0.8$)	6.56 (1H, д, $J_{10,9} = 3.9$)	7.14 (1H, д, $J_{5,6} = 6.0$)	7.27 (1H, д, $J_{6,5} = 6.0$)	
7c***	6.11 (1H, д, $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 0.5$)	2.24 (3H, уш. с)	6.68 (1H, д. д, $J_{8,9} = 2.3$; $J_{8,10} = 1.2$)	6.21 (1H, д. д, $J_{9,10} = 3.9$; $J_{9,8} = 2.3$)	6.37 (1H, д. д, $J_{10,9} = 3.9$; $J_{10,8} = 1.3$)	4.25 (4H, c)		
7d	6.06 (1H, c)	2.27 (3H, уш. с)	2.23 (3H, уш. с)	5.94 (1H, д. д, $J_{9,10} = 3.6$; $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 0.7$)	6.29 (1H, д, $J_{10,9} = 3.6$)	4.22 (2H, м)	4.10 (2H, м)	
8c	6.27 (1H, д, $J_{\text{H}, \text{CH}_3} = 0.4$)	2.26 (3H, уш. с)		6.85 (1H, д, $J_{9,10} = 4.1$)	6.37 (1H, д, $J_{10,9} = 4.1$)	4.25–4.38 (4H, м)		

* Химические сдвиги приведены в графе "Другие протоны".

** Возможно обратное отнесение протонов.

*** Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.77 (CH_3); 42.91, 43.81 (CH_2 -5,6); 104.18, 105.15, 109.44, 120.81 (CH -1,8,9,10); 100.61, 114.17, 123.19, 130.28, 132.95 (C -2,3,11,12); 114.17 (CN).

Однако для 2-метил-5,6-дигидропирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазина (**1c**) реакция протекает не столь однозначно. При эквимолярном соотношении субстрат:реагент доминирующим продуктом реакции является 2-метил-5,6-дигидропирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3-карбонитрил (**7c**) с выходом 34%, при двукратном же избытке реагента были выделены два продукта реакции: наряду с соединением **7c** был получен также и 2-метил-5,6-дигидропирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3,8-дикарбонитрил (**8c**) в соотношении 2:1, причем суммарный выход продукта составил всего 20%.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре VXR-400 фирмы Varian (рабочая частота – 400 МГц) в растворе CDCl_3 при температуре 28 °С. В качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Спектры ЯМР ^{31}P (рабочая частота – 160 МГц) регистрировались относительно H_3PO_4 как внешнего эталона. Масс-спектры соединений записаны на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации 70эВ. Масс-спектры высокого разрешения получены с использованием перфторокеросина (ПФК) в качестве стандарта, методом peak-matching, при разрешении ≈ 8000 (на уровне 10%) на приборе VG ZabSpec (VG Analytical, Manchester UK). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol-254.

Выходы, константы и спектральные характеристики исследованных соединений приведены в таблицах 1, 2.

Трихлорацетилирование дипирролопиазинов (общая методика). К раствору 1 ммоль дипирролопиазина в 5 мл сухого хлористого метилена при перемешивании добавляют 1 ммоль/2 ммоль хлорангидрида трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают 1ч, выливают в воду, органический слой отделяют, растворитель упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с нейтральной Al_2O_3 , смывая этилацетатом.

Сложноэфирные производные дипирролопиазинов (общая методика). Обрабатывают 1 ммоль трихлорацетилдипирролопиазина 10 мл 5н NaOH (в 50% MeOH), выдерживают 1 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Хроматографируют на колонке с SiO_2 , 100/160, смывая этилацетатом.

Ацилирование дипирролопиазинов *n*-толуолсульфонилизоцианатом (общая методика). К раствору 1 ммоль дипирролопиазина в 5 мл сухого бензола при перемешивании прибавляют 1 ммоль/ 2 ммоль *n*-толуолсульфонилизоцианата. Перемешивают 1 ч, осадок отфильтровывают, промывают гептаном.

Ацилирование дипирролопиазинов изоцианатом Кирсанова, получение нитрилов (общая методика). К 1 ммоль дипирролопиазина в 5 мл сухого гексана при охлаждении и перемешивании добавляют 1 ммоль/2 ммоль дихлорангидрида изоцианатофосфорной кислоты (изоцианата Кирсанова) [8], перемешивают 1 ч, осадок отфильтровывают, промывают гептаном, затем растворяют в сухом хлористом метилене, оставляют на 1 ч при комнатной температуре, растворитель упаривают, сухой остаток экстрагируют горячим гептаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Теренин, Е. А. Сумцова, М. А. Ковалкина, С. Э. Вацадзе, Е. В. Кабанова, И. Ф. Лещева, А. П. Плешкова, Н. В. Зык, *ХГС*, 1688 (2003).
2. В. И. Теренин, Е. Л. Ручкина, И. Ф. Лещева, А. П. Плешкова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 52 (1997).
3. J. W. Harbuk, H. Rapoport *J. Org. Chem.* **37**, 3618 (1972).
4. M. Seefelder, *Chem. Ber.*, **96**, 3243 (1963).
5. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *ХГС*, 46 (1994).
6. Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, В. И. Сорокин, *ХГС*, 205 (1996).
7. А. А. Tolmachev, А. А. Chaikovskaya, R. V. Smaliy, T. N. Kudrya, А. А. Yurchenko, А. М. Pinchuk, *Heteroatom Chem.*, **10**, 343 (1999).
8. А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **24**, 1033 (1954).

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

Поступило в редакцию 19.03.2003

^а*Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 119991*
