

В. И. Теренин, Е. Л. Ручкина, И. Ф. Лещева,  
А. П. Пleshкова, Ю. Г. Бундель

### ДИПИРРОЛО[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]ПИРАЗИНЫ

#### 3\*. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПИРРОЛО[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]ПИРАЗИНОВ И 5,6-ДИГИДРОДИПИРРОЛО[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]ПИРАЗИНОВ

Осуществлен синтез ряда несимметрично замещенных алкил- и арилдипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиразинов и исследовано их поведение в реакциях электрофильного замещения.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований реакционной способности несимметрично замещенных дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиразинов в реакциях с различными электрофилами.

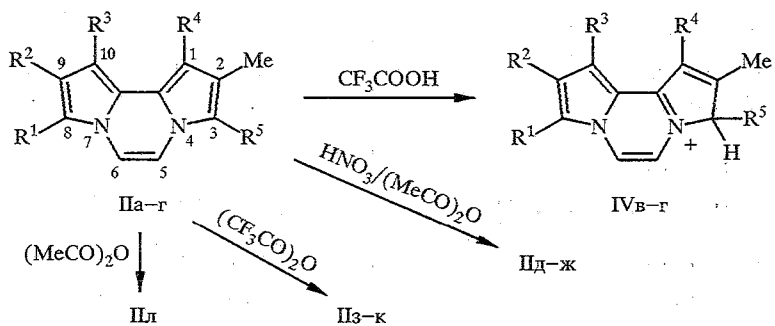
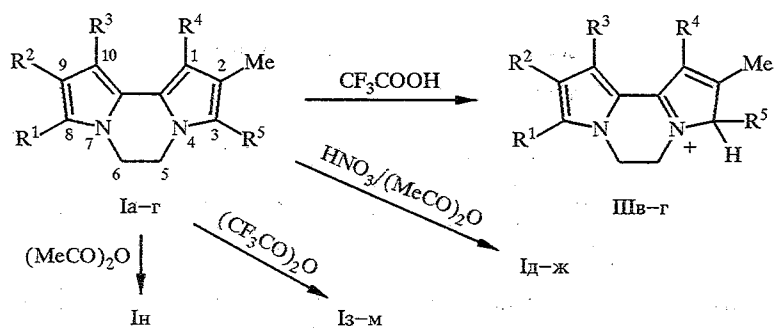
Ранее мы показали, что в дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиразаинах с ординарной или двойной связью между атомами C<sub>(5)</sub>—C<sub>(6)</sub> наиболее реакционноспособными в реакциях электрофильного замещения являются  $\alpha$ -положения пиррольных колец [1]. Данные квантово-химических расчетов были экспериментально подтверждены при исследовании состава реакционных смесей при протонировании, трифторацетилировании и ацетилировании 2-метил- и 2,8-диметилдипирролопиразинов Ia,б и Па,б [2]. Эти же соединения были выбраны в настоящей работе в качестве моделей для изучения реакции нитрования.

Как известно, нитрование пирролов обычно проводят дымящей или 70% азотной кислотой в уксусном ангидриде при пониженной температуре, так как они быстро полимеризуются в сильно кислой среде [3]; нитрование дипирролопиразинов, содержащих два пиррольных кольца, представлялось целесообразным проводить в сходных условиях. Действительно, из всех методов проведения данной реакции [4—6] наилучшие результаты были получены при действии смеси азотной кислоты ( $d = 1,42$ ) и уксусного ангидрида при  $-10^\circ\text{C}$  на дипирролопиразины I—Па,б, причем во всех случаях в качестве основных продуктов реакции образовывались 3-мононитропроизводные Id и Iж для гидрированных и Pd и Pж для ароматических субстратов. Таким образом, ион нитрония атакует свободное  $\alpha$ -положение пиррольного кольца, а именно положение 3, где в соответствии с полученными нами ранее данными [1] сосредоточена наибольшая  $\pi$ -электронная плотность.

Исходя из результатов квантово-химических расчетов [1] для 2-метилдипирролопиразаина Па и его 5,6-дигидроаналога Ia распределение электронной плотности благоприятно для второй электрофильной атаки по положению 8. Спектры ПМР высокого разрешения помимо основных изомеров Pd и Id фиксируют наличие 2-метил-8-нитродипирролопиразаина Pe и 2-метил-3,8-динитро-5,6-дигидродипирролопиразаина Ie, полученных из соединений Па и Ia соответственно.

В алкилзамещенных дипирролопиразаинах, где либо одно, либо оба  $\alpha$ -пиррольных положения свободны для электрофильной атаки, относительно легко может быть предсказано направление реакции и строение продуктов замещения. Действительно, 1,2,8-триметилдипирролопиразин Pг и его 5,6-дигидроаналог Iг ведут себя в реакциях с электрофилами практически

\* Сообщение 1 см. [1], сообщение 2 см. [2].



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
Ia	H	H	H	H	H
Iб	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
I, IIIb	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
I, IIIг	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
Id	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>
Ie	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
Iж	CH <sub>3</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
Iз	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>
Iи	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub>
Iк	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO
Il	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO
Iм	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO
Iн	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO
IIa	H	H	H	H	H
IIб	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
II, IVb	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>
II, IVг	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
IIд	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>
IIе	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
IIж	CH <sub>3</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
IIз	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>
IIи	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub>
IIк	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO
IIл	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO

## Свойства синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			T <sub>пл.</sub> , °C	M <sup>+</sup>	Выход, % (время)
		C	H	N			
1	2	3	4	5	6	7	8
Ив	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	<u>77.18</u> 78,00	<u>7.99</u> 8,00	<u>14.17</u> 14,00	220		25
Иг	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	<u>78.23</u> 78,00	<u>8.37</u> 8,00	<u>14.19</u> 14,00	140...141		50
Ид	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>					217	15*
Ие	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>					262	2*
Иж	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>				181...182	231	30
Из	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				207...210	392	28 (1,5 ч), 71 (3 сут.)
Ии	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O				233	296	7 (1,5 ч)
Ик	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>49.58</u> 51,04	<u>3.49</u> 3,57	<u>6.74</u> 7,14	247...248	392	49
Ил	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				159...160	392	31
Им	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O				Масло	296	3
Ин	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	<u>74.53</u> 74,38	<u>8.10</u> 7,43		144...145		66, 68 <sup>*2</sup>
Ив	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	<u>79.11</u> 78,79	<u>7.07</u> 7,07	<u>14.40</u> 14,14	184...185		52
Иг	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	<u>79.13</u> 78,79	<u>7.04</u> 7,07	<u>13.82</u> 14,14	112...113		41
Ид	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>					215	23*
Ие	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>					215	5*
Иж	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>62.85</u> 62,88	<u>5.25</u> 4,80		222...223	229	26
Из	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				265...267	390	50 (1,5 ч) 54 (4 сут.)
Ии	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O				Масло	294	5 (1,5 ч) 6 (4 сут.)
Ик	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>52.25</u> 52,30	<u>3.07</u> 3,07	<u>6.86</u> 7,17	197		87
Ил	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	<u>74.37</u> 75,00	<u>7.24</u> 6,66	<u>10.79</u> 11,66	194		86, 73 <sup>*2</sup>
Ва	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>				145	234	65
Вб	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O				220	264	55
Вв	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			<u>6.03</u> 5,79	190	276	33
Вг	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				110	426	66
Вд	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O				155	330	24
Ве	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>55.08</u> 55,26	<u>2.97</u> 3,07	<u>5.35</u> 6,10	187		67
Вж	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				Масло	360	22
Вз	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>56.08</u> 56,41	<u>2.70</u> 2,99	<u>5.54</u> 5,98	230		64

1	2	3	4	5	6	7	8
Vи	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O				Масло	276	29
Vк	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O				Масло	276	22
Vл	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				168	348	35
VIa	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>				138...140	232	64
VIб	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O				210...213	262	90
VIв	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O			<u>4,92</u> 5,10	173...175	274	56
VIг	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	<u>65,85</u> 66,68	<u>3,35</u> 4,33		190	328	49
VIд	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				220...221	358	50
VIe	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				223	466	43
VIж	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				210	370	11
VIз	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O				Масло	274	51
VIи	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O					274	24*
VIк	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					316	4*
VIл	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			<u>8,35</u> 9,20	175...178	304	69
VIм	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				220	304	10
VIн	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				221 (разл.)	316	19

\* Соединения Id,e; Пд,e; VIи,к в индивидуальном виде выделить не удалось. Выход был рассчитан на основании соотношения компонентов смеси по спектрам ПМР (400 МГц).

\*2 Получено по методу Б.

так же, как и 2,8-диметилзамещенные дипирролопиразины IIб и IIб. Протонирование и ацетилирование соединений Iг и IIг сопровождается атакой в положении 3 молекулы дипирролопиразина, а трифторацетилирование — в положения 3,10 для ароматического IIг и 3,9 и 3,10 для гидрированного Iг субстратов.

Особый интерес представляло изучение реакционной способности дипирролопирозинов в тех случаях, когда оба  $\alpha$ -пиррольных положения замещены алкильными группами. С этой целью были синтезированы 2,3,8-триметил-5,6-дигидродипирролопиразин IVв и 2,3,8-триметилдипирролопиразин IVв и исследованы реакции протонирования, трифторацетилирования и ацетилирования для этих систем.

По аналогии с симметрично построенными дипирролопиразинами, где оба  $\alpha$ -положения пиррольного кольца заняты [7], ожидалось, что протонирование соединений IVв и IVв пойдет по свободным положениям 1 или 10. Однако при протонировании этих систем в смеси CF<sub>3</sub>COOH—CDCl<sub>3</sub> наблюдается атака протона по атому углерода C(3). Спектр ПМР (400 МГц) фиксирует наличие квартета 3-H и дублета 3-CH<sub>3</sub> при 4,76 м. д. и 1,62 м. д. для катиона IIIв и 5,20 м. д. и 1,75 м. д. для катиона IVв. При этом химические сдвиги 2-CH<sub>3</sub> и 8-CH<sub>3</sub>, рассчитанные по аддитивной схеме и полученные экспериментально, довольно близки (2-CH<sub>3</sub>:  $\Delta\delta_{\text{экс-адд}} = 0,04$  (IIIв),  $\Delta\delta_{\text{экс-адд}} = 0,06$  (IVв), 8-CH<sub>3</sub>:  $\Delta\delta_{\text{экс-адд}} = 0,07$  (IIIв),  $\Delta\delta_{\text{экс-адд}} = 0,04$  (IVв)).

Дипирролопиразины IVв и IVв менее реакционноспособны в реакциях электрофильного замещения, чем соединения I—IIа,б,г. Так, если последние ацилируются уксусным ангидридом в течение нескольких часов в отсутствие

Спектры ПМР алкилзамещенных дипирроло[1,2-а; 2',1'-с]пипразинов и их производных I—IV в  $CDCl_3$  ( $\delta$ , м. д., J, Гц)

Соединение	Заместители пиррольного кольца						Протоны пипразинового кольца
	1-R	2-R	3-R	8-R	9-H	10-H	
1	2	3	4	5	6	7	8
Ив	6,02 уш. с	2,02 с	2,14 с	2,23 с	5,86 д. к, $J_{910} = 3,5$	6,08 д, $J_{109} = 3,4$	4,00 с (5,6-Н <sub>2</sub> )
Иг	2,14 с	2,04 с	6,33 уш. с	2,26 д, $J_{CH_3, H} = 0,86$	5,94 д. д, $J_{910} = 4,2$	6,16 д, $J_{109} = 4,3$	4,04 м (6-Н <sub>2</sub> ); 4,06 м (5-Н <sub>2</sub> )
Ид	6,23 с	2,47 уш. с		6,78 д. д, $J_{89} = 2,6$ , $J_{810} = 1,3$	6,28 д. д, $J_{910} = 3,7$ , $J_{98} = 2,6$	6,55 д. д, $J_{109} = 3,7$ , $J_{108} = 1,3$	4,26 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,86 т (5-Н <sub>2</sub> )
Ие	6,47 с	2,49 д, $J_{CH_3, H} = 0,7$			7,31 д, $J_{910} = 4,6$	7,06 д	4,92 с (5,6-Н <sub>2</sub> )
Иж	6,20 д, $J_{H, CH_3} = 0,7$	2,47 уш. с		2,30 д, $J_{CH_3, H} = 0,7$	6,00 д. д, $J_{H, CH_3} = 0,8$ , $J_{910} = 3,7$	6,50 д, $J_{109} = 3,6$	4,15 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,85 т (5-Н <sub>2</sub> )
Из		2,13 с	2,23 с	2,31 с	6,47 уш. с		4,07 м (5-Н <sub>2</sub> ); 4,15 м (6-Н <sub>2</sub> )
Ии	7,55 уш. с	2,07 с	2,20 с	2,26 с	6,39 м		4,05 с (5,6-Н <sub>2</sub> )
Ик	2,19 с	2,32 м		2,68 с		6,95 м	4,19 м (6-Н <sub>2</sub> ); 4,80 м (5-Н <sub>2</sub> )
Ил	1,83 с	2,34 уш. с		2,34 уш. с	6,57 м		4,00 м (6-Н <sub>2</sub> ); 4,69 м (5-Н <sub>2</sub> )
Им	2,16 с	2,31 уш. с		2,29 м	6,05 д. д, $J_{910} = 3,7$	6,52 д, $J_{109} = 3,7$	4,08 м (6-Н <sub>2</sub> ); 4,78 м (5-Н <sub>2</sub> )
Ин	2,15 с	2,33 с	2,47 с	2,29 с	6,00 д, $J_{910} = 3,5$	6,40 д, $J_{109} = 3,5$	4,00 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,84 т (5-Н <sub>2</sub> )
Ив	6,28 с	2,18 д, $J_{CH_3, H} = 0,5$	2,30 с	2,39 д, $J_{CH_3, H} = 0,9$	6,22 д. к, $J_{910} = 3,8$ , $J_{H, CH_3} = 0,9$	6,33 д, $J_{109} = 3,8$	6,91 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$ ; 6,93 д (6-Н), $J_{65} = 6,3$

1	2	3	4	5	6	7	8
Пг	2,30 с	2,14 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,9$	6,70 д, $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,9$	2,37 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,9$	6,23 д. д, $J_{910} = 3,6$ , $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,9$	6,39 д, $J_{109} = 3,6$	6,77 д. д (6-Н), $J_{65} = 6,0$ , $J_{610} = 0,6$ ; 6,89 д (5-Н), $J_{56} = 6,0$
Пд	6,50 м	2,62 с		7,27 д. д, $J_{89} =$ $= 2,7$ , $J_{810} = 1,5$	6,74 д. д, $J_{98} = 2,7$ , $J_{910} = 3,9$	6,84 д. д. д, $J_{109} = 3,9$	7,40 д. д (6-Н), $J_{65} = 6,3$ ; 8,69 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$
Пе	6,71 уш. с	2,31 с	7,08 м		7,61 д, $J_{910} = 4,8$	6,56 д, $J_{109} = 4,8$	7,39 д (5-Н), $J_{56} = 6,2$ ; 8,56 д (6-Н), $J_{65} = 6,2$
Пж	6,44 д, $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,7$	2,58 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,7$		2,45 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,7$	6,47 д, д, $J_{910} = 3,8$ , $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,7$	6,76 д, $J_{109} = 3,6$	7,25 д (6-Н), $J_{65} = 6,2$ ; 8,70 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$
Пз		2,27 с	2,45 с	2,49 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,9$	6,88 уш. с		7,29 д (5-Н), $J_{56} = 6,0$ ; 7,43 д (6-Н), $J_{65} = 6,0$
Пи	8,00 уш. с	2,25 с	2,39 с	2,41 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 1,0$	6,72 м		7,07 д (5-Н), $J_{56} = 6,1$ ; 7,26 д (6-Н)
Пк	2,11 с	2,51 м		2,53 д, $J_{\text{СНЗ,Н}} = 0,9$	6,99 м, $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,9$		7,21 д (6-Н), $J_{65} = 6,3$ ; 9,10 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$
Пл	2,34 с	2,45 с	2,54 с	2,447 с	6,42 д, $J_{910} = 3,8$	6,74 д, $J_{109} = 3,8$	7,04 д (6-Н), $J_{65} = 6,3$ ; 8,99 д (5-Н), $J_{56} = 6,2$
Пв	6,70 м	2,45 с	4,76 кв (1Н), 1,62 д (3Н), $J_{\text{Н,СНЗ}} = 7,2$	2,32 с	6,45 д. д, $J_{910} = 4,3$	7,24 д, $J_{109} = 4,3$	4,11 м (6-Н <sub>2</sub> ); 4,35 м (5-Н <sub>2</sub> )
Пг	2,25 с	2,44 с	4,7 уш. с (2Н)	2,25 с	6,42 д. д, $J_{910} = 4,4$	7,40 д, $J_{109} = 4,4$	4,15 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,32 т (5-Н <sub>2</sub> )
IVв	6,97 уш. с	2,39 д	5,20 кв (1Н), 1,75 д (3Н), $J_{\text{Н,СНЗ}} = 7,2$	2,67 с	7,14 д, $J_{910} = 4,4$	7,56 д, $J_{109} = 4,8$	7,50 д (6-Н), $J_{65} = 6,0$ ; 7,83 д (5-Н), $J_{56} = 6,0$
IVг	2,36 уш. с	2,48 уш. с	5,29 с (2Н)	2,70 уш. с	7,15 д. д, $J_{910} = 4,5$ , $J_{\text{Н,СНЗ}} = 0,7$	7,78 д, $J_{109} = 4,5$	7,77 д (6-Н), $J_{65} = 6,0$ ; 8,04 д (5-Н), $J_{56} = 6,0$

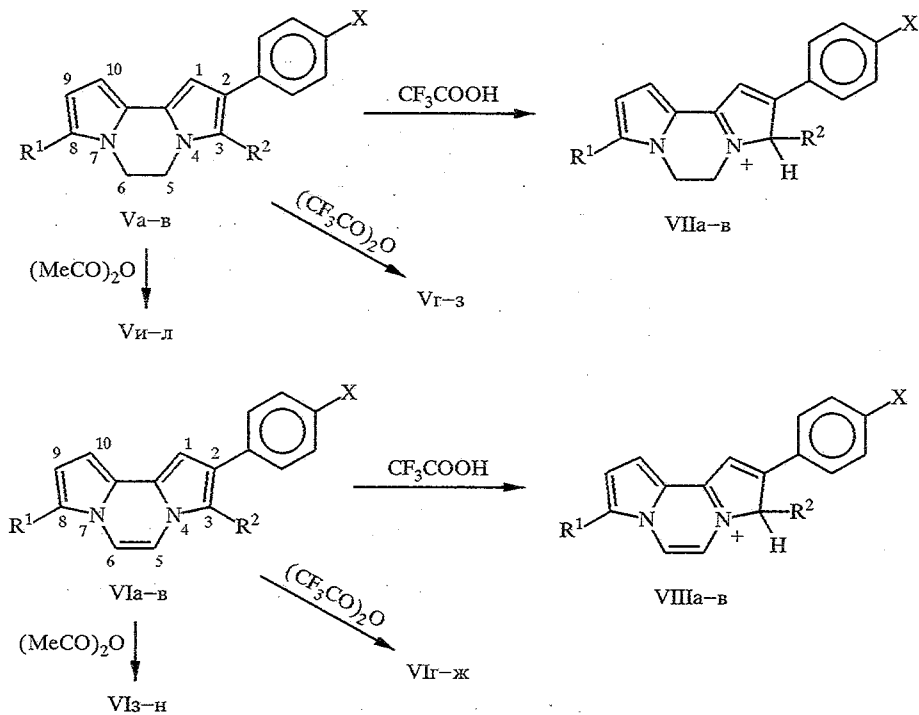
катализатора, давая соответствующие продукты реакции с выходами более 50%, то ацетилирование как гидрированного Iв, так и ароматического IIв дипирролопиазина не проходит даже в жестких условиях. Вероятной причиной является то, что ацетил-катион, как менее сильный электрофил, атакует те атомы углерода в молекуле, где сосредоточена наибольшая  $\pi$ -электронная плотность на ВЗМО, тогда как в молекулах Iв и IIв эти положения блокированы алкильными заместителями.

Трифторацетил-катион, являясь более сильным электрофилом, атакует свободные положения I и 10 дипирролопиазина, в результате чего в качестве основных продуктов реакции образуются 1,10-дитрифторацетил-5,6-дигидродипирролопиазин Iз и 1,10-дитрифторацетилдипирролопиазин IIз. Исследование данного процесса во времени показывает, что при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1,5 ч помимо изомеров Iз и IIз наблюдается образование 10-монотрифторацетильных производных Iи и IIи. При проведении реакции в течение более длительного времени (3...4 сут) в случае ароматического дипирролопиазина IIв процентное соотношение между основным IIз и минорным IIи изомерами сохраняется, тогда как в случае 5,6-дигидродипирролопиазина Iв в качестве единственного продукта было выделено только соединение Iз. Образование замещенных дипирролопиазинов I—IIи свидетельствует о том, что в моделях I—IIв наибольшая  $\pi$ -электронная плотность сосредоточена на атоме углерода C(10), являющемся местом первоначальной электрофильной атаки трифторацетил-катиона.

С целью изучения закономерности передачи электронных влияний, обусловленных наличием заместителей в арильной группе, введенной в пиррольный цикл исследуемых систем, нами был синтезирован ряд 2-арилзамещенных дипирролопиазинов VIа—в и их 5,6-дигидроаналогов Va—в.

Введение арильного заместителя приводит к изменению направления, а в некоторых случаях и условий проведения реакций электрофильного замещения в ряду дипирролопиазинов V—VIа—в по сравнению с 2-метилдипирролопиазинами. Однако протонирование соединений Va—в и VIа—в все же идет по положению 3 молекулы дипирролопиазина, давая термодинамически стабильные катионы VIIа—в и VIIIа—в соответственно. Напротив, трифторацетилирование этих гетероциклов, вероятно, первоначально протекает по атому углерода C(8). Так, при реакции 2-фенил- и 2-(*n*-метоксифенил)-5,6-дигидродипирролопиазинов Va и Vб с трифторуксусным ангидридом помимо ожидаемых дитрифторацетильных производных Vг и Ve наблюдается образование 8-монотрифторацетильных производных Vд и Vж. Основными продуктами трифторацетилирования ароматических 2-фенил- и 2-(*n*-метоксифенил)дипирролопиазинов VIа и VIб, в отличие от их 5,6-дигидроаналогов, являются 8-монозамещенные трифторацетильные изомеры VIг и VIд. При этом дитрифторацетилдипирролопиазины образуются в незначительных количествах: данные масс-спектрального анализа реакционных смесей указывают на наличие помимо интенсивных пиков молекулярных ионов соединений VIг ( $m/z$  328) и VIд ( $m/z$  358) также слабоинтенсивных пиков с  $m/z$  424 и  $m/z$  454, соответствующих дитрифторацетильным производным дипирролопиазинов VIа и VIб.

Соединения Vв и VIв, содержащие электроноакцепторную группу в *пара*-положении бензольного кольца, ведут себя в реакциях с трифторуксусным ангидридом несколько иначе, чем фенил-(V, VIа) и *пара*-метоксифенил-(V, VIб)замещенные субстраты. Трифторацетилирование 5,6-дигидродипирролопиазина Vв приводит к 3,8-дитрифторацетилдипирролопиазину Vз, причем образования монотрифторацетильного изомера в этом случае не наблюдается. Для ароматического дипирролопиазина VIв, в отличие от соединений VIа и VIб, из реакционной смеси в качестве основного продукта реакции было выделено 3,8-дитрифторацетильное производное VIе, а в качестве минорного компонента — 8-монотрифторацетильный изомер VIж.



Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
V, VIIa	H	H	H	VI, VIIIб	H	H	OCH <sub>3</sub>
V, VIIб	H	H	OCH <sub>3</sub>	VI, VIIIв	H	H	CH <sub>3</sub> CO
V, VIIв	H	H	CH <sub>3</sub> CO	VIг	CF <sub>3</sub> CO	H	H
Vг	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	H	VIд	CF <sub>3</sub> CO	H	OCH <sub>3</sub>
Vд	CF <sub>3</sub> CO	H	H	VIе	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO
Ve	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	OCH <sub>3</sub>	VIж	CF <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub> CO
Vж	CF <sub>3</sub> CO	H	OCH <sub>3</sub>	VIз	H	CH <sub>3</sub> CO	H
Vз	CF <sub>3</sub> CO	CF <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	VIи	CH <sub>3</sub> CO	H	H
Vi	H	CH <sub>3</sub> CO	H	VIк	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	H
Vк	CH <sub>3</sub> CO	H	H	VIл	H	CH <sub>3</sub> CO	OCH <sub>3</sub>
Vл	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	OCH <sub>3</sub>	VIм	CH <sub>3</sub> CO	H	OCH <sub>3</sub>
VI, VIIIa	H	H	H	VIн	CH <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub> CO

На протекание реакции ацетилирования, также как и трифторацетилирования, оказывают влияние заместители, находящиеся в *para*-положении бензольного кольца. Однако для всех синтезированных 2-арилзамещенных дипирролопиазинов ароматические субстраты VIa—в легче подвергаются ацетилированию, чем их 5,6-дигидроаналоги Va—в. Если дипирролопиазины с фенильным (VIa) и *para*-метоксифенильным (VIб) заместителями реагируют с уксусным ангидридом в течение нескольких часов в отсутствие катализатора, давая смесь 3- и 8-моноацетильных VIз, VIи, 3,8-диацетильного VIк продуктов реакции (в случае соединения VIa) и смесь 3- и 8-моноацетильных изомеров VIл, VIм (в случае соединения VIб), то гетероциклы Va и Vб вступают в данную реакцию только при введении в реакционную смесь катализатора. При этом из 2-фенил-5,6-дигидродипирролопиазина Va образуются 3- и 8-ацетилдипирролопиазины Vi и Vк, а из 2-(*n*-метоксифенил)-5,6-дигидродипирролопиазина Vб — 3,8-диацетильное производное Vл. Ацетилирование соединения Vв с электроноакцептор-



Спектры ПМР 2-арилзамещенных дипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиперазинов и их производных V—VIII в CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ , м. д., Гц)

Соединение	Заместители пиррольного кольца					Протоны пиперазинового кольца	2-Ar
	1-H	3-R	8-R	9-H	10-H		
1	2	3	4	5	6	7	8
Va	6,56 д, $J_{13} = 1,6$	6,88 д, $J_{31} = 1,7$	6,61 д. д, $J_{89} = 2,6$ , $J_{810} = 1,4$	6,20 д. д, $J_{910} = 3,5$ , $J_{98} = 2,6$	6,31 д. д, $J_{109} = 3,5$ , $J_{108} = 1,4$	4,25 с (5,6-H <sub>2</sub> )	7,16 т (1H, <i>p</i> -H); 7,33 т (2H, <i>m</i> -H); 7,52 д. д (2H, <i>o</i> -H)
Vб	6,50 д, $J_{13} = 1,9$	6,80 д, $J_{31} = 1,7$	6,61 д. д, $J_{89} = 2,6$ , $J_{810} = 1,5$	6,19 д. д, $J_{98} = 2,8$ , $J_{910} = 3,6$	6,30 д. д, $J_{108} = 1,7$ , $J_{109} = 3,6$	4,25 с (5,6-H <sub>2</sub> )	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,89 д (2H, <i>m</i> -H); 7,44 д (2H, <i>o</i> -H)
Vв	6,61 д, $J_{13} = 1,7$	7,01 д, $J_{31} = 1,8$	6,64 д. д, $J_{89} = 2,4$ , $J_{810} = 1,3$	6,22 д. д, $J_{910} = 3,6$ , $J_{98} = 2,7$	6,34 д. д, $J_{109} = 3,6$ , $J_{108} = 1,6$	4,23 с (5,6-H <sub>2</sub> )	2,59 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,58 д (2H, <i>m</i> -H); 7,93 д (2H, <i>o</i> -H)
Vг	6,63 с			7,32 м, $J_{910} = 4,4$	6,64 д, $J_{109} = 4,6$	4,80 м (5-H <sub>2</sub> ); 4,93 м (6-H <sub>2</sub> )	7,32 м (2H, <i>m</i> -H); 7,40 м (3H, <i>o</i> -H)
Vд	6,86 д, $J_{13} = 1,7$	7,08 д, $J_{31} = 1,2$		7,30 д. д, $J_{910} = 4,3$ , $J_{H,CF_3} = 2,1$	6,47 д, $J_{109} = 4,3$	4,30 т (5-H <sub>2</sub> ); 4,90 т (6-H <sub>2</sub> )	7,24 т (1H, <i>p</i> -H); 7,37 т (2H, <i>m</i> -H); 7,52 д. д (2H, <i>o</i> -H)
Ve	6,59 с			7,31 д. д, $J_{910} = 4,4$ , $J_{H,CF_3} = 2,0$	6,63 д, $J_{109} = 4,4$	4,78 м (5-H <sub>2</sub> ); 4,92 м (6-H <sub>2</sub> )	3,86 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,93 д (2H, <i>m</i> -H); 7,24 д (2H, <i>o</i> -H)
Vж	6,80 д, $J_{13} = 1,2$	7,00 д, $J_{31} = 1,7$		7,29 д. д, $J_{910} = 4,3$ , $J_{H,CF_3} = 1,9$	6,46 д, $J_{109} = 4,3$	4,30 т (5-H <sub>2</sub> ); 4,91 т (6-H <sub>2</sub> )	3,85 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,91 д. д (2H, <i>m</i> -H); 7,43 д (2H, <i>o</i> -H)
Vз	6,64 с			7,32 д. д, $J_{910} = 4,3$ , $J_{H,CF_3} = 2,1$	6,66 д, $J_{109} = 4,6$	4,80 м (6-H <sub>2</sub> ); 4,95 м (5-H <sub>2</sub> )	2,70 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,43 д (2H, <i>m</i> -H); 8,00 д (2H, <i>o</i> -H)
Vи	6,25 с	2,00 с	6,73 д. д	6,20 д. д	6,45 д. д	4,20 т (6-H <sub>2</sub> ); 4,90 т (5-H <sub>2</sub> )	7,40 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vк	6,75 д, $J_{13} = 1,5$	7,01 д, $J_{31} = 1,5$	2,49 с	7,02 д, $J_{910} = 4,3$	6,34 д, $J_{109} = 4,0$	4,25 т (5-H <sub>2</sub> ); 4,90 т (6-H <sub>2</sub> )	7,20 т (1H, <i>p</i> -H); 7,35 т (2H, <i>m</i> -H); 7,52 д. д (2H, <i>o</i> -H)
Vл	6,42 с	2,10 с	2,50 с	7,00 д, $J_{910} = 4,2$	6,43 д, $J_{109} = 4,0$	4,85 м (5,6-H <sub>2</sub> )	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,95 д (2H, <i>m</i> -H); 7,26 д (2H, <i>o</i> -H)

1	2	3	4	5	6	7	8	
VIa	6,80 д	7,24 д	6,97 д. д, $J_{89} = 2,7$ , $J_{810} = 1,7$	6,53 м		6,53 м	7,05 д. д (5,6-Н), $J_{56} = 6,0$ , $J_{65} = 6,2$	7,37 т (2Н, <i>m</i> -Н); 7,60 д. д (2Н, <i>o</i> -Н); 7,22 т (1Н, <i>p</i> -Н)
VIб	6,74 д	7,17 д, $J_{31} = 1,7$	6,97 м	6,52 м		6,52 м	7,04 д. д (5,6-Н), $J_{56} = 6,1$ , $J_{65} = 5,8$	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,92 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,53 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIв	6,84 д	7,33 д, $J_{31} = 1,4$	6,99 д. д, $J_{89} = 2,7$ , $J_{810} = 1,3$	6,54 д, $J_{910} = 3,0$		6,57 д, $J_{109} = 3,1$	7,04 д (6-Н), $J_{65} = 5,7$ ; 7,09 д (5-Н), $J_{56} = 6,2$	2,60 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,67 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,96 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIг	7,16 д. д, $J_{13} = 1,6$ , $J_{15} = 0,8$	7,57 м, $J_{31} = 1,6$		7,57 м, $J_{910} = 4,6$ , $J_{H,CF_3} = 2,0$		6,74 д. д, $J_{109} = 4,7$ , $J_{106} = 0,6$	7,43 д. д (5-Н), $J_{56} = 6,2$ , $J_{51} = 0,8$ ; 8,79 д. д (6-Н), $J_{65} = 6,2$ , $J_{610} = 0,6$	7,30 т (1Н, <i>p</i> -Н); 7,42 т (2Н, <i>m</i> -Н); 7,64 д. д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIд	7,11 уш. с	7,51 д, $J_{31} = 1,7$		7,56 м, $J_{910} = 4,4$		6,73 д, $J_{109} = 5,0$	7,43 д (5-Н), $J_{56} = 6,2$ ; 8,78 д (6-Н), $J_{65} = 6,1$	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,96 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,56 м (2Н, <i>o</i> -Н)
VIе	6,90 с			7,72 д, $J_{910} = 4,7$ , $J_{H,CF_3} = 1,9$		7,02 д, $J_{109} = 4,7$	9,08 д. д (6,5-Н), $J_{65} = 6,7$ , $J_{56} = 6,5$	2,70 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,51 д (2Н, <i>m</i> -Н); 8,04 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIж	7,22 д. д, $J_{13} = 1,4$ , $J_{15} = 0,7$	7,68 д, $J_{31} = 1,5$		7,60 д. д, $J_{910} = 4,6$ , $J_{H,CF_3} = 1,9$		6,78 д. д, $J_{109} = 4,6$ , $J_{106} = 0,5$	7,46 д (5-Н), $J_{56} = 6,2$ ; 8,82 д (6-Н), $J_{65} = 6,2$	2,70 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,73 д (2Н, <i>m</i> -Н); 8,02 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIз	6,56 с	2,05 с	7,18 д. д, $J_{810} = 1,4$ , $J_{89} = 2,6$	6,66 д. д, $J_{910} = 3,8$ , $J_{98} = 2,7$		6,74 д, $J_{109} = 3,9$	7,30 д (6-Н), $J_{65} = 6,3$ ; 8,90 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$	7,44 уш. с (5Н, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VIи	7,03 уш. с	7,44 д, $J_{31} = 1,5$	2,50 с	7,31 д, $J_{910} = 4,1$		6,60 д, $J_{109} = 4,3$	7,27 м (5-Н), $J_{56} = 6,3$ ; 8,84 д (6-Н), $J_{65} = 6,2$	7,27 м (1Н, <i>p</i> -Н); 7,40 т (2Н, <i>m</i> -Н); 7,62 д. д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIк*	6,76 уш. с	2,10 с	2,52 с	*		6,74 д, $J_{109} = 4,5$	9,00 д (5-Н), $J_{56} = 6,5$ ; 9,07 д (6-Н), $J_{65} = 6,6$	*
VIл	6,53 с	2,10 с	7,17 д. д, $J_{810} = 1,1$ , $J_{89} = 2,3$	6,64 д. д, $J_{910} = 3,7$ , $J_{98} = 2,7$		6,72 д. д, $J_{109} = 3,5$	7,28 д. д (6-Н), $J_{65} = 6,3$ , $J_{610} = 0,8$ ; 8,90 д, (5-Н), $J_{56} = 6,4$	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,97 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,33 д (2Н, <i>o</i> -Н)

1	2	3	4	5	6	7	8
VIм	6,96 уш. с	7,37 д, $J_{31} = 1,4$	2,60 с	7,31 д, $J_{910} = 4,3$	6,58 д, $J_{109} = 4,1$	7,27 д (5-Н), $J_{56} = 6,4$ ; 8,83 д (6-Н), $J_{65} = 6,0$	3,80 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 6,94 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,54 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIн	7,07 д	7,53 д	2,60 с	7,33 д, $J_{910} = 4,3$	6,63 д, $J_{109} = 3,8$	7,29 д (5-Н), $J_{56} = 6,3$ ; 8,87 д (6-Н), $J_{65} = 6,3$	2,70 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,71 д (2Н, <i>m</i> -Н); 8,00 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIца	7,31 с	5,32 с (2Н)	7,39 м	6,65 д. д, $J_{910} = 4,2, J_{98} = 2,5$	7,39 м, $J_{109} = 4,0$	4,30 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,53 т (5-Н <sub>2</sub> )	7,55 т (2Н, <i>m</i> -Н); 7,61 т (1Н, <i>p</i> -Н); 7,70 д. д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIб	7,17 с	5,31 с (2Н)	7,35 м	6,63 д. д, $J_{910} = 4,1, J_{98} = 2,5$	7,35 м, $J_{109} = 4,2$	4,26 т (6-Н <sub>2</sub> ); 4,53 т (5-Н <sub>2</sub> )	3,97 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 7,10 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,68 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIв	7,43 м	5,41 с (2Н)	7,43 м	6,67 д. д, $J_{98} = 2,4, J_{910} = 4,3$	7,41 д, $J_{109} = 4,1$	4,39 м (6-Н); 4,60 м (5-Н <sub>2</sub> )	2,80 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,83 д (2Н, <i>m</i> -Н); 8,19 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIца	7,55 уш. с	5,75 с (2Н)	8,00 м	7,33 д. д, $J_{98} = 2,5$ , $J_{910} = 4,5$	7,66 д, $J_{109} = 4,5$	7,62 м (6-Н), $J_{65} = 5,7$ ; 8,09 д (5-Н), $J_{56} = 5,7$	7,57 т (2Н, <i>m</i> -Н); 7,62 м (1Н, <i>p</i> -Н); 7,74 д (2Н, <i>o</i> -Н)
VIб	7,39 уш. с	5,57 с (2Н)	7,95 м	7,28 д. д, $J_{910} = 4,4, J_{98} = 2,5$	7,62 д, $J_{109} = 4,4$	7,54 д (6-Н), $J_{65} = 5,8$ ; 8,02 д (5-Н), $J_{56} = 5,7$	3,97 с ( <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ); 7,09 д (2Н, <i>m</i> -Н); 7,71 (2Н, <i>o</i> -Н)
VIв	7,72 уш. с	5,80 с (2Н)	8,06 м	7,38 д. д, $J_{910} = 4,6, J_{98} = 2,5$	7,71 д, $J_{109} = 4,7$	7,69 д (6-Н), $J_{65} = 5,8$ ; 8,16 д (5-Н), $J_{56} = 5,2$	2,80 с ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO); 7,88 д (2Н, <i>m</i> -Н); 8,20 д (2Н, <i>o</i> -Н)

\* Сигналы 9-Н ароматических протонов соединения VIк определить не удалось из-за их перекрывания с сигналами основного изомера VIи.

ной группой в *para*-положении бензольного кольца не происходит, а для его ароматического аналога из реакционной смеси помимо исходного соединения был выделен только 2-(*n*-ацетилфенил)-8-ацетилдипирролопиазин VIн. Получение последнего продукта не требует катализатора, однако время реакции несколько возрастает по сравнению с незамещенными и *para*-метоксифенилзамещенными дипирролопиазинами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений Iв—н, Iв—л, Va—л, VIa—н в  $\text{CDCl}_3$ , а также спектры протонирования соединений I—Iв,г и V—VIa—в в смеси  $\text{CF}_3\text{COOH—CDCl}_3$  зарегистрированы на приборе Varian VXR-400, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры соединений Iд,е, И, Ик, Пд,е, Пи, Vв—д, Vж, Vi—л, VIв—н записаны на приборе MS 890 Kratos, соединений Iл, Им на приборе MX-1321A при введении образца непосредственно в ионный источник, соединений Iж—з, Пж—з и V—VIa,б — на хромато-масс-спектрометре Varian MAT-44S при энергии ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Выходы и константы синтезированных соединений приведены в табл. 1, спектральные характеристики соединений Iв—н, Iв—л, III—IVв,г, — в табл. 2, соединений Va—л, VIa—н, VII—VIIIa—в — в табл. 3.

2-Метил-5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазин (Iа), 2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазин (Iб), 2-метилдипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазин (Iа), 2,8-диметилдипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазин (Iб) синтезированы по методике [2].

5,6-Дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазины (Iв,г Va—в) и дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазины (Iв,г Va—в) получены аналогично методике [2] из соответствующих 3,4-дигидропирроло[1,2- $\alpha$ ]пиазинов или пирроло[1,2- $\alpha$ ]пиазинов и  $\alpha$ -галогенкетонов. Соединения I—Iв,г и V—VIa,б экстрагируют хлороформом, а соединения V—VIв затем перекристаллизовывают из горячего этилацетата.

Нитропроизводные 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iд—ж) и дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iд—ж). К раствору 1 ммоль 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iа,б) или дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iа,б) в 10 мл уксусного ангидрида, охлажденного до  $-10^\circ\text{C}$ , при перемешивании по каплям добавляют раствор 0,1 м азотной кислоты ( $d = 1,42$ ) в 1 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь перемешивают при охлаждении 30...60 мин до исчезновения исходного соединения по ТСХ, затем выливают в холодную воду, нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия до pH  $\sim 7$ , экстрагируют хлороформом. Хлороформенный раствор сушат над молекулярными ситами 3 Å, растворитель упаривают, полученные соединения хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$  (Silpearl) в системе бензол—гептан, 1 : 1.

Трифторацетильные производные 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iз—м, Vг—з) и дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iз—к, VIг—ж) получены аналогично методике [2] из соответствующих 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазинов (Iв,г, Va—в) или дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазинов (Iв,г, VIa—в) и трифторуксусного ангидрида. Смесь соединений Iз, и Iп,и выделяют на колонке с силикагелем 40/100 в системе гептан—этилацетат, 1 : 1; смесь соединений Iк—м кристаллизуют из гептана, при этом в осадке остается соединение Iк, остаток хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$  (Silpearl) в системе бензол—гептан с градиентом от 1 : 1 до 1 : 2; соединения Iк, VIг кристаллизуют из гептана. Смесь соединений Vг,д и Ve,ж хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$  (Silpearl) в системе гептан—этилацетат, 6 : 1; соединение Vz и смесь соединений VIе и VIж выделяют на колонке с силикагелем 100/160 в бензоле; соединение VIд перекристаллизовывают из этилацетата, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем 100/160 в системе гептан—этилацетат, 6 : 1.

Ацетильные производные 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iн, Vi—л) и дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iл, VIз—н). А. К раствору 1 ммоль 5,6-дигидродипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iг) или дипирроло[1,2- $\alpha$ ; 2',1'- $c$ ]пиазина (Iг, VIa—в) в 10 мл толуола добавляют 23 ммоль уксусного ангидрида, реакционную смесь кипятят 8...20 ч, растворитель и избыток ангидрида упаривают. Соединение Iн хроматографируют на колонке с силикагелем 40/100 в системе гептан—этилацетат, 2 : 1, соединение Iл кристаллизуют из гептана. Смесь соединений VIз—к выделяют на колонке с силикагелем 40/100 в системе гептан—этилацетат с градиентом от 4 : 1 до 2 : 1, а смесь соединений VIл, VIм — на колонке с  $\text{SiO}_2$  (Silpearl) в системе

гептан—этилацетат с градиентом от 4 : 1 до 0 : 1. Соединение VIn хроматографируют на колонке с силикагелем 100/160 в системе бензол—этилацетат, 4 : 1.

Б. К раствору 1 ммоль 5,6-дигидропирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразина (Iг, Vб) или дипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразина (IIIг) в 10 мл толуола добавляют 23 ммоль уксусного ангидрида и 0,02 ммоль перхлората магния. Реакционную смесь кипятят 2...13 ч. Растворитель и избыток ангидрида упаривают. Соединения In, Pl выделяют аналогично методике А. Соединение Vl хроматографируют на колонке с SiO<sub>2</sub> (Silpearl) в системе бензол—этилацетат с градиентом от 4 : 1 до 1 : 1.

В. К раствору 0,25 ммоль соединения Va в 10 мл бензола добавляют 5,3 ммоль уксусного ангидрида и 0,02 ммоль перхлората магния. Реакционную смесь кипятят ~45...50 ч. Растворитель и избыток ангидрида упаривают, смесь соединений Vi, Vк выделяют на колонке с SiO<sub>2</sub> (Silpearl) в системе бензол—гептан, 1 : 1, затем в чистом бензоле.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин В. И., Карапетян К. В., Ручкина Е. Л., Мамаев В. М., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1559.
2. Теренин В. И., Ручкина Е. Л., Карапетян К. В., Мамаев В. М., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1566.
3. Bordwell F. G., Garbisch E. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1960. — Vol. 82. — P. 3588.
4. Шабаров Ю. С., Потапов В. К., Левина Р. Я. // ЖОХ. — 1964. — Т. 34. — С. 3127.
5. Anderson A. G., Nelson J. A., Taruma J. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 4980.
6. Бабаев Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. — Москва, 1987.
7. Buchan R., Fraser M., Kong Thoo Lin P. V. S. // Heterocycles. — 1989. — Vol. 28. — P. 857.