

В. И. Теренин, Е. А. Сумцова, С. З. Вацадзе, Е. В. Кабанова,  
И. Ф. Лещева, А. П. Плешкова, Н. В. Зык

### ДИПИРРОЛО[1,2-*a*; 2',1'-*c*]ПИРАЗИНЫ

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

#### ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ДИПИРРОЛО[1,2-*a*; 2',1'-*c*]ПИРАЗИНОВ

Изучено поведение несимметрично замещенных дипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]-  
пиразинов и их 5,6-дигидроаналогов в условиях реакции фосфорилиро-  
вания.

**Ключевые слова:** 5,6-дигидропирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразины, дипирро-  
ло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразины, фосфорилирование.

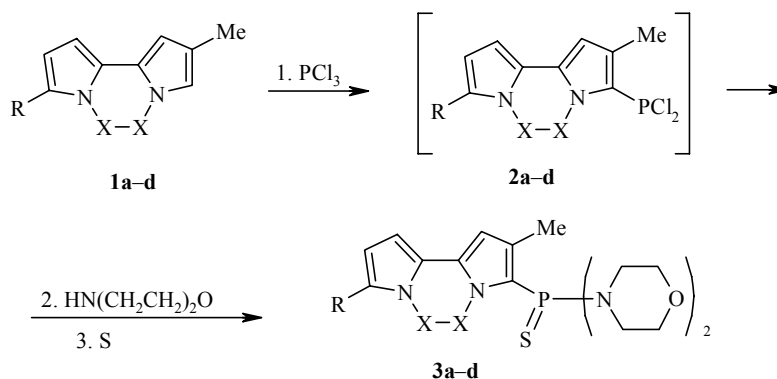
Галогениды трехвалентного фосфора в основных средах являются эффективными фосфорилирующими реагентами для широкого ряда гетероциклических соединений\*\*, в том числе и электронообогатенных: пиррола [2, 3], индола [4], фурана, тиафена [5], тиазола [6]. Так, например, *N*-метилпиррол легко фосфорилируется трехбромистым фосфором, причем в зависимости от соотношения реагентов получается 2-дибромфосфино-1-метилпиррол или трис(1-метилпирролил)-2-фосфин [2]. Фосфорилирование 2,5-диметил-1-(*n*-толил)пиррола треххлористым фосфором приводит к продукту монозамещения, повторное фосфорилирование которого трехбромистым фосфором приводит к дифосфинзамещенному пирролу [3]. Продолжая исследование реакционной способности малоизученной гетероциклической системы дипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразина, мы изучили поведение данной системы в условиях реакции фосфорилирования. Ранее было показано, что ацилирование, аминометилирование, азосочетание и нитрование дипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразинов первоначально идет по  $\alpha$ -положению пиррольного кольца, причем в зависимости от электрофильности реагентов образуются как моно-, так и полизамещенные дипирролопиразины [7]. Так, ацилирование дипирролопиразинов трифторуксусным ангидридом приводило к продуктам дизамещения, тогда как при ацилировании уксусным ангидридом получались лишь 3-моноацетильные производные.

В данной работе в качестве фосфорилирующих агентов были выбраны хлорид и бромид трехвалентного фосфора. В качестве субстратов использовались 2-метилдипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразин (**1a**), в котором свободны оба  $\alpha$ -положения пиррольных колец, 2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*; 2',1'-*c*]пиразин (**1b**), где свободно только одно  $\alpha$ -положение, а также их 5,6-дигидроаналоги **1c, d**.

\* Сообщение 5 см. [1].

\*\* Учитывая широкую область применения реакции фосфорилирования, предлагаем назвать эту реакцию – реакцией Толмачева.

Фосфорилирование дипирролопиазинов и их 5,6-дигидроаналогов таким слабым электрофильным агентом, как треххлористый фосфор, протекает селективно и приводит к образованию только продуктов монозамещения **3a-d**. При этом при фосфорилировании треххлористым фосфором 2-метилзамещенных субстратов **1a,c**, в которых оба  $\alpha$ -положения пиррольных колец молекулы свободны для электрофильной атаки, получаются только 3-фосфорзамещенные производные.



**1-3 a** R = H, X-X =  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , **b** R = Me, X-X =  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , **c** R = H, X-X =  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  
**d** R = Me, X-X =  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

В случае ароматических дипирролопиазинов **1a,b** увеличение количества реагента в два и даже в четыре раза по сравнению с экви-молярным увеличивает выход продуктов **3a,b**, не приводя к получению продуктов дизамещения. В случае 5,6-дигидродипирролопиазинов **1c,d** изменение соотношения субстрат-реагент не влияло и на выход продуктов реакции (табл. 1).

Бромид трехвалентного фосфора является более сильным электрофильным реагентом, чем хлорид, поэтому взаимодействие дипирролопиазинов с трехбромистым фосфором протекает не столь однозначно, как в первом случае. Помимо основных продуктов монозамещения **3a-d** образуются продукты дизамещения **4a-d**. Практически во всех случаях в реакционной смеси в значительных количествах присутствовал триморфолинофосфиносulfид **5**, который, обладая близкой хроматографической

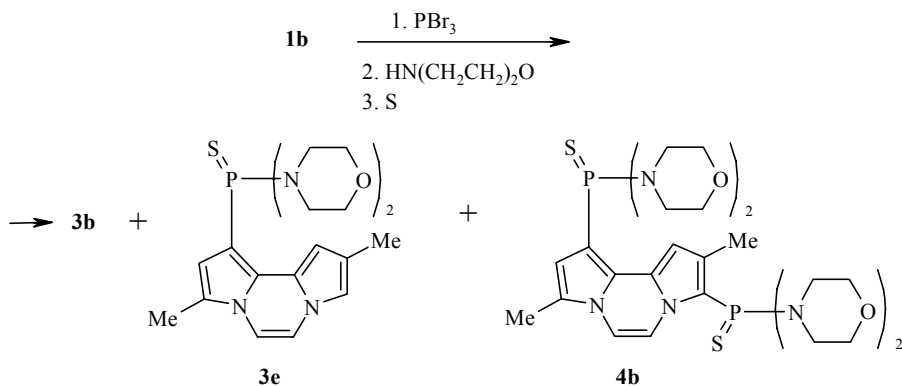
Таблица 1

Выходы продуктов фосфорилирования дипирролопиазинов и 5,6-дигидродипирролопиазинов треххлористым фосфором

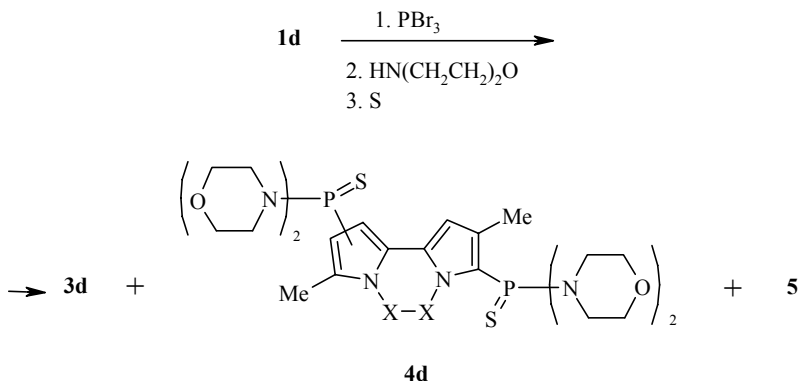
Синтезированное соединение	Выход, % (при субстрат : реагент)		
	1:1	1:2	1:4
<b>3a</b>	10	22	73
<b>3b</b>	15	20	42
<b>3c</b>	41	41	41
<b>3d</b>	51	51	51



выход же продукта **3e** увеличивается до 29%. Ранее образование 10-ацетилзамещенного диметилдипирролопиазина наблюдалось в реакции ацилирования уксусным ангидридом в присутствии перхлората магния [8].



2,8-Диметил-5,6-дигидродипирролопиазин (**1d**), реагируя с трехбромистым фосфором, дает продукт монозамещения **3d**, при этом в следовых количествах получается трудноразделимая смесь продуктов дизамещения **4d**.



С помощью спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  исследовано влияние растворителей на протекание реакции фосфорилирования дипирролопиазинов **1**. Кроме бензола реакции проводили в пиридине и хлористом метиле. В пиридине реакции протекают не селективно: так в реакции диметилдипирролопиазинов **1b**, **d** с трехбромистым фосфором (субстрат : реагент, 1:1) в спектрах наблюдались три интенсивных сигнала в области +96–+101 м. д., которые можно отнести к различным монофосфорзамещенным дипирролопиазинам, а также сигналы в области +33 – +52 м. д., соответствующие фосфорсодержащим полимерам. Следует отметить, что интенсивность последних сигналов во времени значительно возрастает. При проведении реакции с пятикратным избытком трехбромистого фосфора увеличивается количество сигналов, что говорит об увеличении числа продуктов фосфорилирования.

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений 3а-е, 4а-с

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, J, Гц)										$\delta^{13}\text{C}$ от $\text{H}_2\text{PO}_4$		
	Протоны и заместители пиррольных циклов					Протоны пирразинового ядра						Протоны морфолинового ядра	
	H (1)	R (2)	H(R) (8)	H (9)	H(R) (10)	H (5)	H (6)	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>				
<b>3а</b>	6.40 (1H, д. кв., $J_{1,P} = 3.12$ , $J_{\text{CH}_3} = 0.60$ )	2.54 (3H, д. д., $J_{\text{CH}_3,P} = 1.50$ , $J_{\text{CH}_3,1} = 0.60$ )	7.32 (1H, д. д., $J_{6,9} = 2.52$ , $J_{8,10} = 1.02$ )	6.58 (1H, д. д., $J_{9,8} = 2.52$ , $J_{6,10}$ $= 3.17$ )	6.66 (1H, д. д., $J_{10,8} = 1.02$ , $J_{10,9} = 3.17$ )	8.63 (1H, д., $J_{5,6} = 6.29$ )	7.60 (1H, д., $J_{6,5} = 6.29$ )	3.67 (8H, м)	3.12, 3.25 (8H, м)			+58.08	
<b>3б</b>	6.32 (1H, д. кв., $J_{1,\text{CH}_3} = 0.80$ , $J_{1,P} = 3.57$ )	2.44 (3H, уш. с)	2.48 (3H, д., $J_{\text{CH}_3,9} = 1.10$ )	6.52 (1H, д. кв., $J_{6,10} = 3.62$ , $J_{9,\text{CH}_3} = 1.10$ )	6.37 (1H, д., $J_{10,9} = 3.62$ )	8.65 (1H, д., $J_{5,6} = 6.34$ )	7.05 (1H, д., $J_{6,5} = 6.34$ )	3.66 (8H, м)	3.10, 3.25 (8H, м)			+67.10	
<b>3с</b>	6.12 (1H, д., $J_{1,P} = 3.60$ )	2.33 (3H, д., $J_{\text{CH}_3,P} = 0.83$ )	6.65 (1H, д. д., $J_{8,9} = 2.50$ , $J_{8,10}$ $= 1.49$ )	6.19 (1H, д. д., $J_{6,10} = 3.50$ , $J_{6,8}$ $= 2.50$ )	6.31 (1H, д. д., $J_{10,9} = 3.50$ , $J_{10,8} = 1.49$ )	4.87 (2H, м)	4.16 (2H, м)	3.65 (8H, м)	3.08, 3.20 (8H, м)			+63.25	
<b>3д</b>	6.08 (1H, д. кв., $J_{1,\text{CH}_3} = 0.46$ , $J_{1,P} = 3.71$ )	2.33 (3H, д. д., $J_{\text{CH}_3,P} = 0.86$ , $J_{\text{CH}_3,1} = 0.46$ )	2.26 (3H, д., $J_{\text{CH}_3,9} = 0.82$ )	5.90 (1H, д. кв., $J_{6,10} = 3.55$ , $J_{9,\text{CH}_3} = 0.82$ )	6.24 (1H, д., $J_{10,9} = 3.55$ )	4.83 (2H, м)	4.04 (2H, м)	3.64 (8H, м)	3.06, 3.19 (8H, м)			+63.32	

<b>3e*</b>	6.79 (1H, д, кв, $J_{1,3} = 1.50$ , $J_{1,CH_3} = 0.50$ )	2.28 (3H, д, д, $J_{CH_3,1} = 0.50$ , $J_{CH_3,3} = 0.91$ )	2.35 (3H, д, $J_{CH_3,9} = 0.90$ )	6.50 (1H, д, кв, $J_{9,P} = 5.28$ , $J_{CH_3,9} = 0.90$ )	7.00 (1H, yш. c)	6.82 (1H, д, $J_{5,6} = 6.10$ )	7.09 (1H, д, $J_{6,5} = 6.10$ )	3.66 (8H, м)	3.19, 3.28 (8H, м)	+65.62
<b>4a</b>	6.55 (1H, д, $J_{1,P} = 3.00$ )	2.50 (3H, yш. c)	6.64 (1H, yш. c)	7.00 (1H, yш. c)	8.76 (1H, д, $J_{5,6} = 6.30$ )	8.42 (1H, д, $J_{6,5} = 6.30$ )	3.63-3.66 (16H, м)	3.08-3.14, 3.22-3.28 (16H, м)	+57.55, +54.66	
<b>4b</b>	7.52 (1H, д, $J_{1,P} = 3.71$ )	2.41 (3H, yш. c)	6.55 (1H, д, $J_{9,P} = 4.91$ )	6.35 (1H, т, $J_{10,9} = 3.40$ , $J_{10,P} = 3.40$ )	7.08 (1H, д, $J_{5,6} = 6.31$ ; $J_{3,P} = 1.70$ )	8.86 (1H, д, $J_{6,5} = 6.31$ )	3.62-3.70 (16H, м)	3.11-3.19, 3.23-3.32 (16H, м)	+65.37, +58.13	
<b>4c</b>	6.24 (1H, д, $J_{1,P} = 3.32$ )	2.30 (3H, yш. c)	6.62 (1H, д, д, $J_{9,10} = 3.40$ , $J_{9,P} = 2.57$ )	6.35 (1H, т, $J_{10,9} = 3.40$ , $J_{10,P} = 3.40$ )	4.84 (2H, м)	4.70 (2H, м)	3.66-3.68 (16H, м)	3.06-3.09, 3.20-3.24 (16H, м)	+62.85 +59.21	

\*  $\delta$  H (3) 7.25 м. д. (1H, yш. c)

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 1b,d, 3a,c-e, 4a,b

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, J, Гц)								
	C(1)	C(2)	C(3)	C(5)	C(6)	C(8)	C(9)		
<b>1b</b>	100.02	122.02	109.52	112.06	110.98	122.17	107.67		
<b>1d</b>	102.56 ( $J_{\text{СН1}} = 168.5$ ; $J_{\text{СН2}} = 7.1$ ; $J_{\text{СН2(2)}} = 4.4$ )	119.39 ( $J_{\text{СН1}} = 3.4$ ; $J_{\text{СН2}} = 6.6$ ; $J_{\text{СН2(2)}} = 6.6$ )	116.10 ( $J_{\text{СН2}} = 182.4$ ; $J_{\text{СН1}} = 6.4$ ; $J_{\text{СН2(2)}} = 5.6$ )	43.77	41.08	126.58 ( $J_{\text{СН2}} = 7.1$ ; $J_{\text{СН1(1)}} = 7.1$ ; $J_{\text{СН2(2)}} = 7.1$ )	106.86 ( $J_{\text{СН2}} = 168.9$ ; $J_{\text{СН1(1)}} = 4.0$ ; $J_{\text{СН2(2)}} = 4.0$ )		
<b>3a</b>	103.24 ( $J_{\text{С1P}} = 12.1$ )	133.24 ( $J_{\text{С2P}} = 13.7$ )	109.81 ( $J_{\text{С3P}} = 164.1$ )	111.47	111.61	114.86	110.70		
<b>3c</b>	105.78 ( $J_{\text{С1P}} = 12.1$ )	130.08 ( $J_{\text{С2P}} = 13.9$ )	113.70 ( $J_{\text{С3P}} = 165.3$ )	44.12	44.09	119.75	109.04		
<b>3d</b>	105.09 ( $J_{\text{С1P}} = 12.5$ )	130.91 ( $J_{\text{С2P}} = 13.6$ )	112.78 ( $J_{\text{С3P}} = 166.4$ )	43.90	41.08	127.88	107.35		
<b>3e</b>	110.48	122.85	112.86	108.40	107.41	122.46 ( $J_{\text{С2P}} = 10.7$ )	115.26 ( $J_{\text{С2P}} = 11.9$ )		
<b>4a</b>	104.24 ( $J_{\text{С1P}} = 11.7$ )	132.86 ( $J_{\text{С2P}} = 12.7$ )	110.70 ( $J_{\text{С3P}} = 166.5$ )	111.90	109.87	114.91 ( $J_{\text{С2P}} = 160.0$ )	121.73 ( $J_{\text{С2P}} = 12.5$ )		
<b>4b</b>	110.30 ( $J_{\text{С1P}} = 11.8$ )	132.80 ( $J_{\text{С2P}} = 13.3$ )	110.69 ( $J_{\text{С3P}} = 163.1$ )	113.48	107.31	115.11 ( $J_{\text{С2P}} = 9.2$ )	123.30 ( $J_{\text{С2P}} = 12.5$ )		

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. (КССВ, J, Гц)							
	C(10)	C(11)	C(12)	CH <sub>3</sub> (2)	CH <sub>3</sub> (8)	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	
<b>1b</b>	97.71	123.36	124.50	12.12	11.27			
<b>1d</b>	100.64 ( $J_{\text{C10O}} = 170.3$ ; $J_{\text{C10NR}} = 4.7$ )	124.35	125.67	11.84				
<b>3a</b>	100.82	122.69	129.37 ( $J_{\text{C12P}} = 8.7$ )	14.26	11.62	66.75 ( $J_{\text{CP}} = 7.1$ )	45.04	
<b>3c</b>	103.00	123.6	131.72 ( $J_{\text{C12P}} = 10.4$ )	14.01		66.92 ( $J_{\text{CP}} = 7.8$ )	45.04	
<b>3d</b>	103.19	122.67	132.21 ( $J_{\text{C12P}} = 10.4$ )	14.00	11.44	66.90 ( $J_{\text{CP}} = 7.5$ )	45.91	
<b>3e</b>	101.35 ( $J_{\text{C10P}} = 155.6$ )	126.19 ( $J_{\text{C11P}} = 19.1$ )	122.74	12.28	11.41	66.87 ( $J_{\text{CP}} = 7.7$ )	45.47	
<b>4a</b>	100.67 ( $J_{\text{C10P}} = 11.1$ )	127.72 ( $J_{\text{C11P}} = 8.5$ )	128.39 ( $J_{\text{C12P}} = 8.5$ )	13.98		66.28 ( $J_{\text{CP}} = 6.9$ )	44.57 44.67	
<b>4b</b>	104.05 ( $J_{\text{C10P}} = 156.1$ )	124.75 ( $J_{\text{C11P}} = 20.3$ )	127.67 ( $J_{\text{C12P}} = 8.6$ )	14.37	14.00	66.83 ( $J_{\text{CP}} = 6.8$ )	45.09 45.47	



## Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Т. пл., °С	М выч.	<i>m/z</i> ( <i>I</i> <sub>отн.</sub> , %)
<b>3a</b>	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS	127–128	404	M <sup>+</sup> 404 (63), 318 (20), 286 (50), 233 (38), 201 (56), 170 (100), 118 (10), 85 (4), 56 (3)
<b>3b</b>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS	170–171	418	M <sup>+</sup> 418 (53), 332 (11), 300 (26), 247 (32), 215 (51), 185 (27), 184 (100), 118 (14), 86 (10), 55 (16)
<b>3c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS	122–123	406	M <sup>+</sup> 406 (25), 320 (10), 288 (19), 235 (15), 234 (20), 203 (51), 172 (100), 118 (21), 86 (11), 56 (13)
<b>3d</b>	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS	163–164	420	M <sup>+</sup> 420 (59), 334 (12), 302 (17), 249 (13), 248 (22), 247 (13), 217 (44), 187 (15), 186 (100), 185 (25)
<b>3e</b>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PS	179–180	418	M <sup>+</sup> 418 (14), 300 (22), 246 (31), 245 (44), 184 (46), 183 (41), 87 (72), 86 (41), 64 (17), 57 (100), 40 (83)
<b>4a</b>	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Смесь	638	M <sup>+</sup> 638 (65), 520 (45), 466 (16), 404 (61), 286 (38), 233 (28), 232 (43), 231 (25), 203 (82), 201 (50), 170 (100), 118 (73), 86 (98)
<b>4b</b>	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	145–146	652	M <sup>+</sup> 652 (47), 534 (57), 480 (60), 479 (39), 418 (29), 277 (21), 246 (86), 245 (100), 215 (47), 184 (57), 118 (40), 86 (61), 56 (51)
<b>4c</b>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Смесь	640	M <sup>+</sup> 640 (15), 460 (23), 288 (13), 235 (21), 234 (19), 203 (100), 172 (50), 149 (12), 118 (52), 86 (86), 57 (54)

Аналогично протекает фосфорилирование в хлористом метиле, при этом увеличивается содержание полимерных продуктов. Таким образом, наилучшие результаты фосфорилирования дипирролопиазинов получены при использовании в качестве растворителя бензола. Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P и масс-спектрометрии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Varian VXR-400 (400 МГц) в растворе CDCl<sub>3</sub> при температуре 28 °С, внутренний стандарт ТМС. Отнесение сигналов в протонных спектрах было сделано с помощью серии экспериментов по двойному резонансу H – {<sup>1</sup>H} и сопоставлению с литературными данными. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц) регистрировали в режиме развязки от протонов <sup>13</sup>C – {<sup>1</sup>H}. Для отнесения сигналов в спектре исходного 2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазина **1c** регистрировали спектр <sup>13</sup>C без развязки от протонов, а также спектры с селективной развязкой от протонов H(9) и групп CH<sub>3</sub>(2) и CH<sub>3</sub>(8). Спектры ЯМР <sup>31</sup>P (160 МГц) регистрировали относительно H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> как внешнего эталона. Масс-спектры соединений записывали на приборе Kratos MS-90 при энергии ионизации 70 эВ. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

**2-Метилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (1a), 2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (1b), 2-метил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (1c), 2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин (1d)** синтезировали по методике [3].

**2-Метилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3-ил(диморфолино)фосфинсульфид (3a), 2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3-ил(диморфолино)фосфинсульфид (3b), 2-метил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3-ил(диморфолино)фосфинсульфид**

(3с), 2,8-диметил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3-ил(диморфолино)фосфин сульфид (3d), 3,9-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-1-ил(диморфолино)фосфин сульфид (3e)\*, 2-метилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3,8-диилбис[(диморфолино)фосфинсульфид] (4a), 3,9-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-1,8-диилбис[(диморфолино)фосфинсульфид] (4b)\*, 2-метил-5,6-дигидродипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазин-3,8-диилбис[(диморфолино)фосфинсульфид] (4с) синтезировали по методам А или Б. Выходы и константы синтезированных соединений приведены в табл. 1, 2, 5, спектральные характеристики исследованных соединений – в табл. 3, 4, 5. Элементные анализы недоступны в связи с нестабильностью фосфорилированных производных дипирроло-[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазинов **3а–е**, **4а–с**.

А. К раствору 1 ммоль дипирролопиазина и 1 ммоль пиридина в 2 мл бензола, при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют раствор трехбромистого фосфора в 2 мл бензола. Выдерживают 1 ч при этой температуре. Добавляют 5 мл гептана, осадок отфильтровывают. К фильтрату при охлаждении добавляют раствор 2 ммоль морфолина и 3 ммоль триэтиламина в 5 мл гептана. Выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют 1 ммоль серы и нагревают 1 ч при 80 °С. Раствор упаривают досуха, сухой остаток хроматографируют (этилацетат–петролейный эфир (70–100°), 1:3) на силикагеле (100/160). Продукт перекристаллизовывают из гептана.

Б (обратное прибавление). К раствору трехбромистого фосфора в 2 мл бензола, при перемешивании и охлаждении льдом прибавляют раствор 1 ммоль дипирролопиазина и 1 ммоль пиридина в 2 мл бензола. Выдерживают 1 ч при этой температуре. Добавляют 5 мл гептана, осадок отфильтровывают. К фильтрату при охлаждении добавляют раствор 2 ммоль морфолина и 3 ммоль триэтиламина в 5 мл гептана. Выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют 1 ммоль серы и нагревают 1 ч при 80 °С. Раствор упаривают досуха, сухой остаток хроматографируют (этилацетат–петролейный эфир (70–100°), 1:3) на силикагеле (100/160). Продукт перекристаллизовывают из гептана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Теренин, А. В. Борисов, Е. Л. Ручкина, А. П. Плешкова, *ХГС*, 236 (1999).
2. А. А. Толмачев, С. П. Ивонин, А. В. Харченко, Э. С. Козлов, *ЖОХ*, **62**, 465 (1992).
3. А. А. Толмачев, С. П. Ивонин, А. А. Чайковская, Т. Е. Териковская, *ЖОХ*, **65**, 2059 (1995).
4. А. А. Tolmachev, A. A. Chaikovskaja, T. E. Terikovskaja, S. P. Ivonin, A. M. Pinchuk, *Heteroatom. Chem.*, **7**, 525 (1996).
5. А. А. Tolmachev, S. P. Ivonin, A. M. Pinchuk, *Heteroatom. Chem.*, **6**, 407 (1995).
6. А. А. Толмачев, Г. В. Ошовский, А. С. Меркулов, А. М. Пинчук, *ХГС*, 1288 (1996).
7. В. И. Теренин, Е. Л. Ручкина, И. Ф. Лешева, А. П. Плешкова, Ю. Г. Бундель, *ХГС*, 52 (1997).
8. Е. Л. Ручкина, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1998.

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

Поступило в редакцию 03.11.2000

\* Продукты замещения 2,8-диметилдипирроло[1,2-*a*;2',1'-*c*]пиазина.