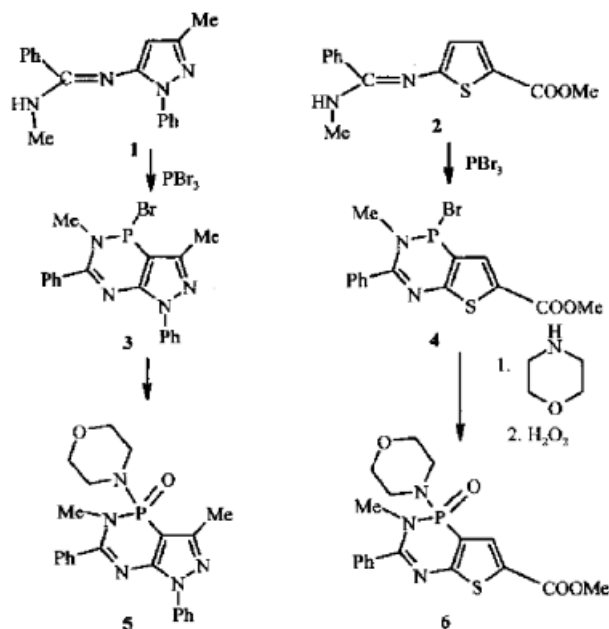


1,2-ДИГИДРОПИРАЗОЛО(ТИЕНО)-1λ⁵-[2,4,1]- ДИАЗАФОСФИНИНЫ

Ключевые слова: 1,2-дигидропиразолодиазафосфинин, 1,2-дигидротиенодиазафосфинин, пиразол, тиофен

Ранее было показано, что реакция N¹,N¹-диметил-N²-5-пиразолил(тиенил)формамидинов с галогенидами трехвалентного фосфора позволяет вводить в гетарильный остаток дигалогенфосфиновую группу в соседнее положение к амидиновой функции и открывает широкие возможности модификации гетероциклов путем введения различных заместителей к атому фосфора, а также посредством внутримолекулярной гетероциклизации [1,2].

Найдено, что 3-метил-5-(α-метиламинобензилиден)амино-1-фенилпиразол (1) и 5-(α-метиламинобензилиден)амино-2-метоксикарбонилтиофен (2), содержащие в амидиновом фрагменте NH-функцию, реагируют с трехбромистым фосфором по двум нуклеофильным центрам — атому азота группы NH и гетероароматическому атому углерода с образованием 1-бром-1,2-дигидро-1λ³-[2,4,1]-диазафосфининов 3, 4, которые были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР ³¹P. На основе соединений 3, 4 синтезированы производные четырехкоординированного фосфора 5, 6, строение которых подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C.



Данные рентгеноструктурного анализа соединения 6 будут приведены в следующей работе.

Спектры ЯМР регистрировались на приборе Varian 300 с применением в качестве внутреннего стандарта TMS для спектров ¹H (300 МГц), ¹³C (75 МГц) и внешнего стандарта 85% H₃PO₄ - для спектров ³¹P (121 МГц). Все операции с производными трехвалентного фосфора проводились с применением сухих растворителей в атмосфере аргона.

5-(α-метиламинобензилиден)амино-2-метоксикарбонилтиофен (2). К раствору 5-амино-2-метоксикарбонилтиофена (0.01 моль) и триэтиламина (0.011 моль) в бензоле (30 мл) при охлаждении до 0 °С и перемешивании добавляют (N-метил)-бензимидаилхлорид (0.01 моль). Реакционную смесь выдерживают 12 ч при 25 °С. Осадок отфильтровывают, маточник упаривают, твердый маслянистый остаток перекристаллизовывают. T_{пл.} 133-134 °С (этанол). Выход 47%. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д., J(Гц): 3.65 (3H, с, CH₃-O); 2.88 (3H, д, J_{NH} = 4.5, CH₃-N); 6.61 (1H, д, J_{NH} = 3.9, CH=C-N, гетарил); 7.29 – 7.48 (6H, м, C₆H₅ + CH=C-C, гетарил); 7.88 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 61.25, 61.27; Н 5.11, 5.14; N 10.19, 10.22. C₁₄H₁₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 61.29; Н 5.14; N 10.21

3-метил-5-(α-метиламинобензилиден)амино-1-фенилпиразол (1) синтезирован

аналогично соединению **2** из 5-амино-3-метил-1-фенилпиразола. $T_{пл}$. 203-204 °С (этанол/вода). Выход 80%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 2.09 (3H, с, $\underline{CH_3-C}$); 3.03 (3H, уш. с, $\underline{CH_3-N}$); 4.89 (1H, с, гетарил); 4.82 (1H, уш. с, \underline{NH}); 7.72 (2H, д, $o\text{-}\underline{C_6H_5-N}$) и 7.13-7.39 (8H, м, $m,p\text{-}\underline{C_6H_5-N} + C\text{-}\underline{C_6H_5}$). Найдено, %: С 74.44, 74.48; Н 6.24, 6.27; N 19.35, 19.31. $C_{18}H_{18}N_4$. Вычислено, %: С 74.46; Н 6.25; N 19.29

5-метил-6-метоксикарбонил-1-морфолино-1-оксо-3-фенил-1,2-дигидро-1 λ^5 -тиено[3,2- e]-2,4,1-диазафосфинин (6). К раствору соединения **2** (0.01 моль) в пиридине (10 мл) при охлаждении до 10 °С и перемешивании добавляют трехбромистый фосфор (0.01 моль). Реакционную смесь выдерживают 3 ч при 25 °С. Спектр ЯМР ^{31}P 1-бром-1,2-дигидро-1 λ^5 -тиено[3,2- e]-2,4,1-диазафосфинина **4** δP : 107 м. д. Смесь охлаждают до 10 °С и при перемешивании добавляют морфолин (0.04 моль). Через 2 ч пиридин упаривают в вакууме. Остаток растворяют в бензоле (20 мл) и при перемешивании и охлаждении добавляют 30% водную перекись водорода (5 мл). Реакционную смесь перемешивают 5 ч. Органический слой отделяют, промывают водой (2 x 30 мл), упаривают в вакууме. Маслянистый остаток кристаллизуют. $T_{пл}$. 193-194 °С (пропанол-2). Выход 40%. Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$), δP : 9 м. д. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 3.92 (3H, с, $\underline{CH_3-O}$); 3.15 (3H, д, $^3J_{HP} = 4.4$, $\underline{CH_3-N}$); 2.99 и 3.26 (4H, м, $\underline{CH_2-N}$); 3.64 (4H, м, $\underline{CH_2-O}$); 7.43 - 7.52 (5H, м, C_{Ar}); 7.94 (1H, д, $^3J_{HP} = 5.7$, гетарил). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 32.79 (д, $^2J_{CP} = 5.7$, $\underline{CH_3-N}$); 44.70 (с, $\text{-}\underline{CH_2N}$); 52.77 (с, $\underline{CH_3OC(O)}$); 67.54 (д, $^3J_{CP} = 5.3$, $\text{-}\underline{CH_2O}$); 111.15 (д, $^1J_{CP} = 169$, $\underline{C-P}$); 127.97 (с, $m\text{-}C_{Ar}$); 129.18 (с, $o\text{-}C_{Ar}$); 130.51 (с, $n\text{-}C_{Ar}$); 129.53 (д, $^3J_{CP} = 19.7$, $C_{(6)}$); 131.27 (д, $^2J_{CP} = 13.7$, $C_{(7)}$); 135.59 (д, $^3J_{CP} = 5.7$, $i\text{-}C_{Ar}$); 160.54 (с, $C_{(3)}$); 162.45 (с, $\underline{C=O}$); 167.51 (д, $^3J_{CP} = 10.9$, $S\text{-}\underline{C-N}$). Найдено, %: P 7.59, 7.61; N 10.40, 10.37. $C_{18}H_{20}N_3O_4PS$. Вычислено, %: P 7.64; N 10.36

2,7-Диметил-3,5-дифенил-1-(морфолино)-1-оксо-1,2-дигидро-5H-1 λ^5 -пиразоло[4,5- e]-2,4,1-диазафосфинин (5) синтезируют аналогично соединению **6** из пиразола **1**. Спектр ЯМР ^{31}P промежуточного 1-бром-2,7-диметил-3,5-дифенил-1-(морфолино)-1,2-дигидро-5H-1 λ^5 -пиразоло[4,5- e]-2,4,1-диазафосфинина (**3**) δP : 120 м. д. Соединение **5** имеет $T_{пл}$ 210 - 211 °С (пропанол-2). Выход 60%. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д., J (Гц): 2.58 (3H, с, $\underline{CH_3-C}$); 3.14 (3H, д, $^3J_{HP} = 6.6$, $\underline{CH_3-N}$); 3.05 и 3.30 (4H, м, $\underline{CH_2-N}$); 3.68 (4H, т, $^3J_{HN} = 4.5$, $\underline{CH_2-O}$); 7.94 (2H, д, $^3J_{HN} = 7.5$, $o\text{-}C_{Ph-N}$); 7.22 - 7.50 (8H, м, $m,n\text{-}C_{Ph-N} + C_{Ph-C}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. V. Oshovsky, A. M. Pinchuk, A. A. Tolmachev, *Mendeleev Commun.*, 9, 161 (1999).
2. С. А. Ковалева, С. П. Ивонин, А. М. Пинчук, А. А. Толмачев, *XTC*, 1285 (2001).

С. А. Ковалева, Н. Г. Чубарук, А. А. Толмачев, А. М. Пинчук

Институт органической химии
Национальной академии наук Украины,
Киев 252660
e-mail: hetfos@ukrpack.net

Поступило в редакцию 03.05.2001