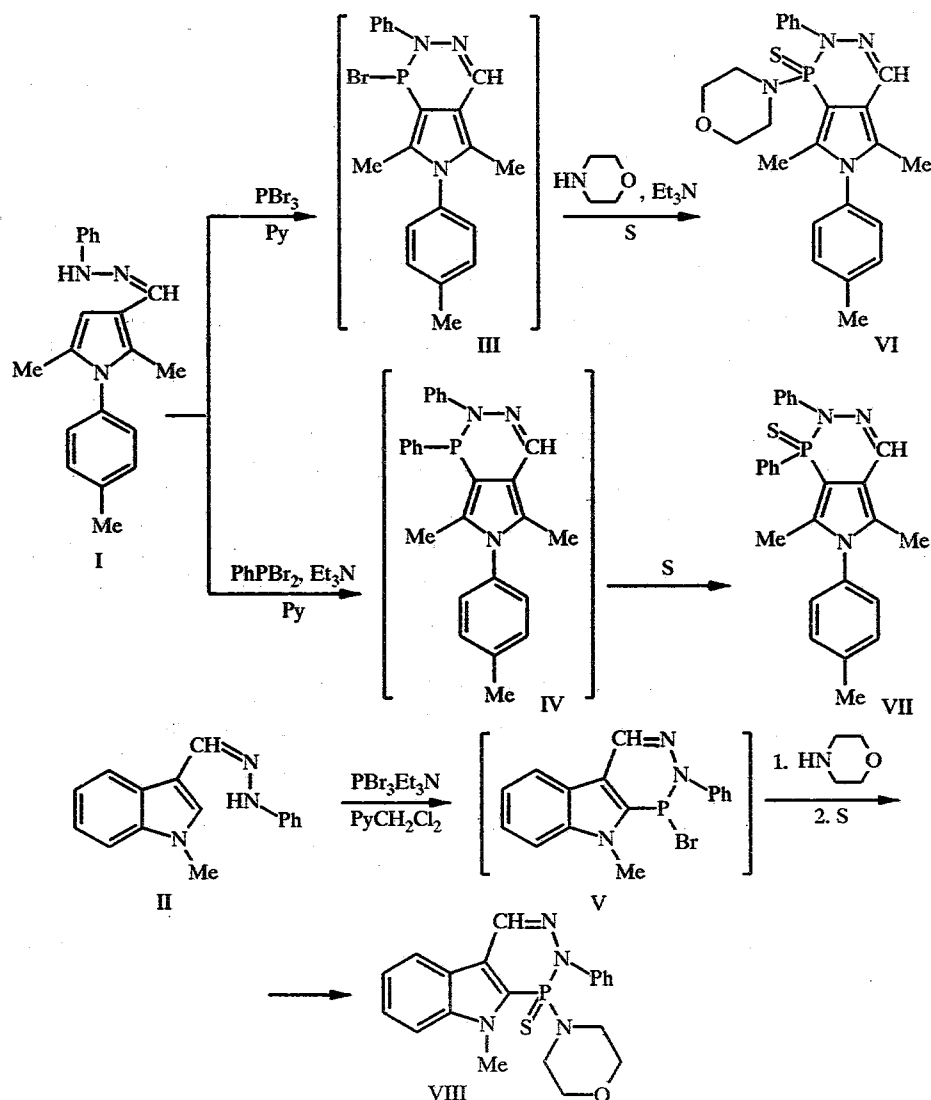


С. П. Ивонин, А. А. Чайковская, Т. Н. Кудря,
Т. Е. Териковская, А. А. Толмачев

ГЕТЕРОКОНДЕНСИРОВАННЫЕ 1,2,3-ДИАЗОФОСФОРИНЫ

Показано, что взаимодействие фенолгидразонов пиррол- и индол-карбальдегидов с галогенидами трехвалентного фосфора приводит к анелированию 1,2,3-диазофосфоринового цикла.

До настоящего времени описан единственный пример синтеза 1,2,3-диазофосфоринового цикла реакцией труднодоступного фосфина нитрилимона с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [1—3].



Мы нашли, что фенилгидразоны пирролкарбальдегида I и индолкарбальдегида II взаимодействуют с галогенидами трехвалентного фосфора с образованием 1,2,3-диазафосфоринного цикла. Бромфосфины III, V и фосфин IV идентифицировались по спектрам ЯМР ^{31}P и были охарактеризованы после превращения в амидофосфинтиооксиды VI, VIII и фосфинтиооксид VII. Гидразон I более активен в данной реакции, о чем свидетельствует синтез фосфина IV. Аналогичную реакцию для гидразона II нам провести не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,7-Диметил-2-фенил-6-(*n*-толил)-1-(*N*-морфолино)-1-тио-1,2-дигидропирроло[3,4-*d*][1,2,3]диазофосфорин (VI). К раствору 0,01 моль трехбромистого фосфора в 10 мл пиридина добавляют по каплям при охлаждении и перемешивании раствор 0,01 моль фенилгидразона I в 10 мл пиридина. Реакционную смесь выдерживают 24 ч (ЯМР ^{31}P 96,4 м. д.). Добавляют при охлаждении и перемешивании раствор 0,01 моль морфолина и 0,03 моль триэтиламина в 30 мл бензола. Спустя 2 ч добавляют 0,01 моль серы, кипятят 1 ч. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают этанолом. Выход 55%. $T_{\text{пл}}$ 191...195 °C (из этанола). Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3): 47,1 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3 , TMC): 2,15 (3H, с, 1- CH_3); 2,26 (3H, д, $J_{\text{HP}} = 1,0$ Гц, 2- CH_3); 2,46 (3H, с, Ph- CH_3); 3,00, 3,30 (4H, м, N- CH_2); 3,48 (4H, т, $J_{\text{HN}} = 4,8$ Гц, O- CH_2); 7,25 (7H, м, *m*-H толил + Ph); 7,64 (1H, с, CH=N); 7,70 м. д. (2H, д, $J_{\text{HN}} = 8,1$ Гц, *o*-H толил). Найдено, %: N 12,03; P 6,84. $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{OPS}$. Вычислено, %: N 12,44; P 6,88.

5,7-Диметил-1,2-дифенил-6-(*n*-толил)-1-тио-1,2-дигидропирроло[3,4-*d*][1,2,3]диазофосфорин (VII). К раствору 0,01 моль фенилдибромфосфина в 20 мл пиридина добавляют раствор 0,01 моль фенилгидразона I и 0,02 моль триэтиламина в 20 мл пиридина. Через 48 ч (ЯМР ^{31}P 1,14 м. д.) добавляют 0,01 моль серы и кипятят 1 ч. Осадок солей отфильтровывают, фильтрат упаривают. Выход 29%. $T_{\text{пл}}$ 210...212 °C (из ацетона). Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3): 40,30 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3 , TMC): 2,00 (3H, с, 7- CH_3); 2,18 (3H, с, 2- CH_3); 2,43 (3H, с, Ph- CH_3); 7,25 (12H, м, *m*-H толил + Ph); 7,77 (1H, с, CH=N); 7,85 (2H, д, $J_{\text{HN}} = 8,1$ Гц, *o*-H толил). Найдено, %: N 10,01; P 7,00. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PS}$. Вычислено, %: N 9,52; P 7,03.

9-Метил-2-фенил-1-(*N*-морфолино)-1-тио-1,2-дигидроиндоло[3,4-*d*][1,2,3]дигидрофосфин (VIII). К раствору 0,01 моль трехбромистого фосфора в 30 мл пиридина добавляют раствор 0,01 моль фенилгидразона VI и 0,03 моль триэтиламина в 10 мл пиридина и 20 мл хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при 60 °C, охлаждают (ЯМР ^{31}P 82,07 м. д.). Добавляют раствор 0,01 моль морфолина в 10 мл бензола, спустя 30 мин — 0,01 моль серы. Реакционную смесь кипятят 1 ч, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток обрабатывают этанолом. Выход 57%. $T_{\text{пл}}$ 192...193 °C (из спирта). Спектр ЯМР ^{31}P (CH_2Cl_2): 41,01 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3): 2,90, 3,30 (4H, м, N- CH_2); 3,41 (4H, т, $J_{\text{HN}} = 4,0$ Гц, O- CH_2); 4,06 (3H, с, N- CH_3); 7,38 (7H, м, 5H Ph + 2H Ind.); 7,75 (1H, д, $J_{\text{HN}} = 7,8$ Гц, H Ind.); 7,89 (1H, д, $J_{\text{HN}} = 7,8$ Гц, H Ind.); 8,05 м. д. (1H, с, CH=N). Найдено, %: N 14,03; P 7,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OPS}$. Вычислено, %: N 14,1; P 7,81.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granier M., Bacciredo A., Nieger M., Bertrand G. // *Angew. Chem.* — 1990. — Bd 102. — S. 1185.
2. Castan F., Granier M., Straw T. A., Bacciredo A., Dillon K. B., Bertrand G. // *Chem. Ber.* — 1991. — Bd 124. — S. 1739.
3. Bieger K., Tejeda J., Reau R., Dahan F., Bertrand G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1994. — Vol. 116. — P. 8087.