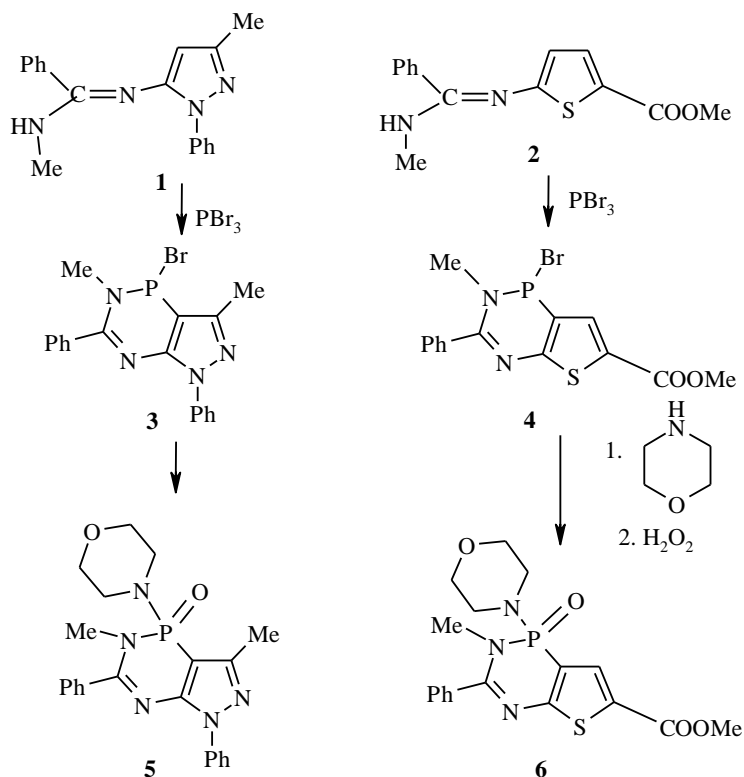


## 1,2-ДИГИДРОПИРАЗОЛО(ТИЕНО)-1λ<sup>5</sup>-[2,4,1]-ДИАЗАФОСФИНИНЫ

**Ключевые слова:** 1,2-дигидропиразолодиазафосфинин, 1,2-дигидро-тиенодиазафосфинин, пиразол, тиофен.

Ранее было показано, что реакция N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-диметил-N<sup>2</sup>-5-пиразолил(тие-нил)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-1λ<sup>5</sup>-[2,4,1]-диазафосфининов **3**, **4**, которые были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P. На основе соединений **3**, **4** синтезированы производные четырехкоординированного фосфора **5**, **6**, строение которых подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.



Данные рентгеноструктурного анализа соединения **6** будут приведены в следующей работе.

Спектры ЯМР регистрировались на приборе Varian 300 с применением в качестве внутреннего стандарта ТМС для спектров <sup>1</sup>H (300 МГц), <sup>13</sup>C (75 МГц) и внешнего стандарта 85% Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> – для спектров <sup>31</sup>P (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 10 °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. Т. пл. 133–134 °С (этанол). Выход 47%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д., J (Гц): 3.65 (3H, с, CH<sub>3</sub>-O); 2.88 (3H, д, J<sub>NH</sub> = 4.5, CH<sub>3</sub>-N); 6.61 (1H, д, J<sub>NH</sub> = 3.9, CH=C-N, гетарил.); 7.29–7.48 (6H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>+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. С<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. 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. Т. пл. 203–204 °С (этанол–вода). Выход 80%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.09 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 3.03 (3H, уш. с,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 4.89 (1H, с, гетерил); 4.82 (1H, уш. с,  $\text{NH}$ ); 7.72 (2H, д,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{-N}$ ) и 7.13–7.39 (8H, м,  $m,p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-N} + \text{C-C}_6\text{H}_5$ ). Найдено, %: С 74.44, 74.48; Н 6.24, 6.27; N 19.35, 19.31.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Вычислено, %: С 74.46; Н 6.25; N 19.29.

**2-Метил-6-метоксикарбонил-1-морфолино-1-оксо-3-фенил-1,2-дигидро-1 $\lambda^5$ -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  $^{31}\text{P}$  1-бром-1,2-дигидро-1 $\lambda^5$ -тиено[3,2- $e$ ]-2,4,1-диазафосфинина **4**  $\delta\text{P}$ : 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  $\times$  30 мл), упаривают в вакууме. Маслянистый остаток кристаллизуют. Т. пл. 193–194 °С (пропанол-2). Выход 40%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta\text{P}$ : 9 м. д. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 3.92 (3H, с.,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ); 3.15 (3H, д.,  $^3J_{\text{HP}} = 6.6$ ,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2.99 и 3.26 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 3.64 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 7.43–7.52 (5H, м,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 7.94 (1H, д.,  $^3J_{\text{HP}} = 5.7$ , гетарил.). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 32.79 (д,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7$ ,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 44.70 (с,  $-\text{CH}_2\text{N}$ ); 52.77 (с,  $\text{CH}_3\text{OC(O)}$ ); 67.54 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ); 111.15 (д,  $^1J_{\text{CP}} = 169$ ,  $\text{C-P}$ ); 127.97 (с,  $m\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 129.18 (с,  $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 130.51 (с,  $n\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 129.53 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 19.7$ ,  $\text{C}_{(6)}$ ); 131.27 (д,  $^2J_{\text{CP}} = 13.7$ ,  $\text{C}_{(7)}$ ); 135.59 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ ,  $i\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 160.54 (с,  $\text{C}_{(3)}$ ); 162.45 (с,  $\text{C=O}$ ); 167.51 (д,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ ,  $\text{S-C-N}$ ). Найдено, %: P 7.59, 7.61; N 10.40, 10.37.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4\text{PS}$ . Вычислено, %: P 7.64; N 10.36.

**2,7-Диметил-3,5-дифенил-1-(морфолино)-1-оксо-1,2-дигидро-5H-1 $\lambda^5$ -пиразоло[4,5- $e$ ]-2,4,1-диазафосфинин (5)** синтезируют аналогично соединению **6** из пиразола **1**. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  промежуточного 1-бром-2,7-диметил-3,5-дифенил-1,2-дигидро-5H-1 $\lambda^5$ -пиразоло-[4,5- $e$ ]-2,4,1-диазафосфинина (**3**)  $\delta\text{P}$ : 120 м. д. Соединение **5** имеет т. пл. 210–211 °С (пропанол-2). Выход 60%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta\text{P}$ : 11.6 м. д. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.58 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ); 3.14 (3H, д,  $^3J_{\text{HP}} = 6.6$ ,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 3.05 и 3.30 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 3.68 (4H, т,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 7.94 (2H, д,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ ,  $o\text{-C}_{\text{Ph-N}}$ ) и 7.22–7.50 (8H, м.,  $m,p\text{-C}_{\text{Ph-N}} + \text{C}_{\text{Ph-C}}$ ). Найдено, %: P 7.40, 7.38; N 16.65, 16.68.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ . Вычислено, %: P 7.35; N 16.62.

#### 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*