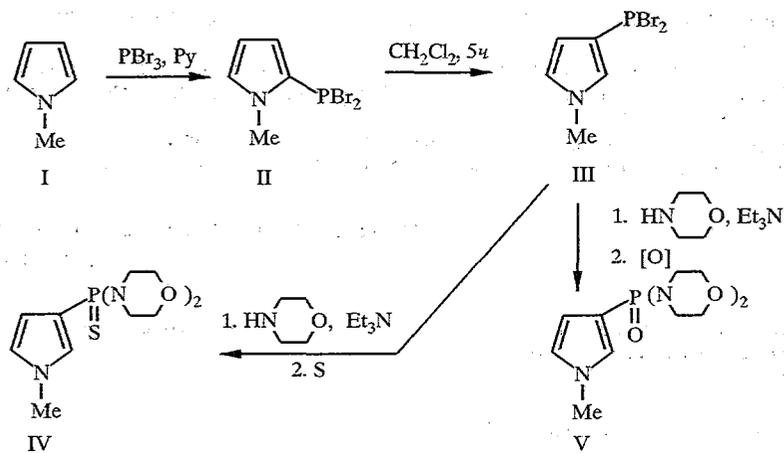


МИГРАЦИЯ ДИБРОМФОСФИНОГРУППЫ — РЕДКИЙ ПРИМЕР 2-3 ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ПИРРОЛАХ

Ранее нами была показана возможность фосфорилирования N-метилпиррола трехбромистым фосфором по положению 2 [1]. Известно, что и другие методы фосфорилирования пиррола в большинстве случаев приводят к 2-замещенным пирролам [2, 3].

Мы нашли, что 2-дибромфосфин II, первоначально образующийся при фосфорилировании N-метилпиррола (I) трехбромистым фосфором, при комнатной температуре в растворе хлористого метилена за 5 ч полностью изомеризуется в 3-дибромфосфин III.



Строение дибромфосфина III доказано спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C , а также дальнейшим превращением его в диамидофосфиноксид V и диамидофосфинтиоксид IV. Спектр ЯМР ^{31}P позволил определить скорость изомеризации.

Ранее подобную перегруппировку мы наблюдали на примере фосфорилированных индолизинов [4]. Никаких аналогий найденной нами изомеризации в ряду пиррола в литературе не обнаружено [5], хотя известно, насколько свойственна 3-2 изомеризация индолам [6].

Так, к раствору 0,022 моль N-метилпиррола и 0,022 моль пиридина в 5 мл хлористого метилена добавляют при 5°C и перемешивании в течение 10 мин раствор 0,022 моль трехбромистого фосфора в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь выдерживают при $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 5 ч (ЯМР ^{31}P : 146,6 м. д.). К реакционной смеси добавляют 70 мл бензола, фильтруют, фильтрат упаривают на 2/3 объема.

1-Метилпирролил-3-дибромфосфин (III) осаждают гексаном. Выход 95%. $T_{\text{пл}} 54\text{--}58^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3): 145,7 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3 , ТМС): 3,69 (3H, с, N—CH₃), 6,22 (1H, д, $J=1,5$ Гц, 4-H), 6,77 (1H, с, 2-H), 7,11 м. д. (1H, с, 5-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , ТМС): 36,48 (с, N—CH₃), 113,12 (д, $J_{\text{CP}}=14,7$ Гц, C(4)), 120,86 (д, $J_{\text{CP}}=116,1$ Гц, C(3)), 125,35 (д, $J_{\text{CP}}=5$ Гц, C(5)), 127,0 м. д. (д, $J_{\text{CP}}=49,2$ Гц, C(2)). Найдено, %: N 5,10, P 11,32. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{NPO}$. Вычислено, %: N 5,17, P 11,44.

3-Диморфолантиофосфино-1-метилпиррол (IV) получают при добавлении к реакционной смеси, содержащей соединение III (ЯМР ^{31}P : 146,6 м. д.), при перемешивании раствора 0,044 моль морфолина и 0,066 моль триэтиламина в 20 мл бензола. Через 2 ч к реакционной смеси добавляют 0,022 моль серы и выдерживают 1 ч при 80°C . Реакционную смесь фильтруют, фильтрат упаривают, полученное масло обрабатывают 100 мл воды, осадок перекристаллизовывают из октана. Получают соединение IV, выход 75%, $T_{\text{пл}} 123^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3): 69,6 м. д. Спектр ПМР (CDCl_3 , ТМС): 3,15 (8H, м, N—CH₂), 6,21 (1H, д, $J=1,5$ Гц, 4-H), 6,66 (1H, д, $J_{\text{HP}}=1,8$ Гц, 2-H), 7,18 м. д. (1H, д, $J_{\text{HP}}=1,5$ Гц, 5-H). Найдено, %: N 13,12, P 9,71. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{OPS}$. Вычислено, %: N 13,33, P 9,88.

1-Метилпирролил-3-диморфолинофосфинокись (V) получают добавлением 50 мл бензола к реакционной смеси соединения IV, смесь фильтруют, упаривают до 5 объема и добавляют 0,022 моль гексахлорэтана в 5 мл бензола. Образовавшийся осадок фосфониевой соли отфильтровывают и растворяют в 20 мл хлористого метилена. Смесь обрабатывают 30 мл 5% водного раствора NaOH, отделяют органический слой, упаривают. Остаток кристаллизуют из октана. Выход соединения V 60%, $T_{пл}$ 111 °С. Спектр ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$): 22,5 м. д. Спектр ПМР ($CDCl_3$, TMC): 3,10 (8H, м, N—CH₂), 3,65 (8H, м, O—CH₂), 3,66 (3H, с, N—CH₃), 6,16 (1H, д, $J = 1,5$ Гц, 4-H), 6,65 (1H, д, $J_{HR} = 1,8$ Гц, 2-H), 7,05 м. д. (1H, д, $J_{HR} = 1,5$ Гц, 5-H). Найдено, %: N 14,00, P 10,29. $C_{13}H_{22}N_3O_3P$. Вычислено, %: N 14,05, P 10,37.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolmachev A. A., Ivonin S. P., Pinchuk A. M. // Heteroatom Chem. — 1995. — Vol. 6. — P. 407.
2. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. — 1974. — N 14. — P. 1690.
3. Fisher S., Houano J., Jonson I., Peterson K. // Canad. J. Chem. — Vol. 54. — P. 2706.
4. Tolmachev A. A., Yurchenko A. A., Kozlov E. S., Shulzhenko V. A. // Heteroatom Chem. — 1993. — Vol. 4. — P. 343.
5. Gossayer A. Die Chemie der Pyrrole. — Berlin: Springer Verlag, 1974.
6. Sundberg R. J. The Chemistry of Indoles. — New York: Academic Press, 1970.

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

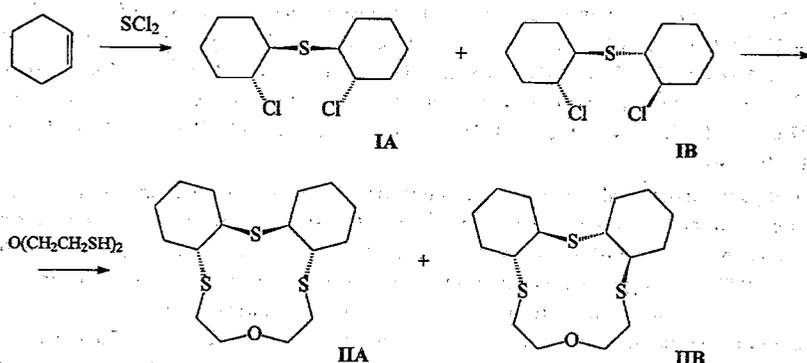
Институт органической химии
Национальной Академии наук Украины,
Киев 252660

Поступило в редакцию 12.03.96

ХГС. — 1996. — № 4. — С. 563.

ДИАКСИАЛЬНАЯ КОНФОРМАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ В ДИЦИКЛОГЕКСАНОТРИТА-12-КРАУН-4

Тиакраун-эфиры привлекают большое внимание как селективные комплексообразователи для ионов тяжелых металлов [1, 2]. Развивая перспективные методы синтеза этих макрогетероциклов на основе присоединения дихлорида серы к алкенам [3], мы получили *транс*-5,6-*транс*-8,9-дициклогексано-1-окса-4,7,10-тритаициклододекан (II) в виде хроматографически неразделимой смеси диастереомеров (IIA : IIB, 1 : 1,2).



Тиакраун-эфиры IIA, B синтезировали кипячением дихлоридов IA, IB с 2,2'-димеркаптодиэтиловым эфиром в этаноле в течение 5 ч с последующей