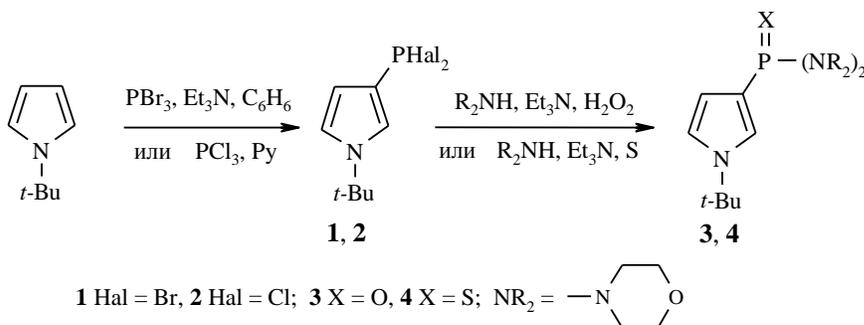


## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ *N*-*трет*-БУТИЛПИРРОЛА ТРИГАЛОГЕНИДАМИ ФОСФОРА

**Ключевые слова:** пирролы, региоселективность, фосфорилирование.

*N*-Метил(арил)пирролы фосфорилируются бромидами фосфора(III) региоселективно по положению 2 гетероцикла [1, 2], а формилирование и трифторацетилирование (50:1) *N*-*трет*-бутилпиррола проходит преимущественно по положению 3 гетероцикла. Нами найдено, что фосфорилирование *N*-*трет*-бутилпиррола трехбромистым фосфором или менее активным треххлористым фосфором проходит региоселективно по положению 3 гетероцикла с образованием соответствующих дигалогенфосфинов **1**, **2**. Изомерные дигалогенфосфины, по данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ , не образуются. Из дибромфосфина **1** с хорошими выходами получены фосфонат **3** и тиофосфонат **4**.



В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  дигалогенфосфинов **1**, **2** присутствуют сигналы при 157 и 145 м. д. соответственно. Это, как было показано нами ранее [1, 2], свидетельствует о том, что группа  $\text{PBr}_2$  находится в положении 3 пиррольного цикла. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  фосфоната **3** характерным является дублет C(3) при 107 м. д. ( $J_{\text{CP}} = 178$  Гц), свидетельствующий о наличии атома фосфора в положении 3 цикла.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на приборе Varian VXP-300 (300 и 75 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС, спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  – (122 МГц), внешний стандарт 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**1-трет-Бутил-3-(дибромфосфино)-1Н-пиррол (1).** К раствору *трет*-бутилпиррола (10 ммоль) и триэтиламина (15 ммоль) в бензоле (100 мл) прибавляют  $\text{PBr}_3$  (11 ммоль), выдерживают 12 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$ , профильтровывают, упаривают в вакууме. Остаток обрабатывают гексаном. Выход 83%. Т. пл. 48–50  $^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 145. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.57 (9H, с, Bu); 6.67 (1H, уш. с, Н-4); 7.03 (1H, уш. с, Н-5); 7.43 (1H, уш. с, Н-2). Найдено, %: Br 51.42; P 9.72.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NP}$ . Вычислено, %: Br 51.12; P 9.90.

**1-трет-Бутил-3-(дихлорфосфино)-1Н-пиррол (2).** К раствору *трет*-бутилпиррола (10 ммоль) в пиридине (30 мл) прибавляют  $\text{PCl}_3$  (11 ммоль), выдерживают 24 ч при  $20^\circ\text{C}$ . К реакционной смеси прибавляют гексан (10 мл), профильтровывают, упаривают в вакууме. Продукт (светлое масло) экстрагируют из остатка горячим гексаном. Выход 65%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 157. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.49 (9H, с, Bu); 6.60 (1H, уш. с, Н-4); 6.97 (1H, уш. с, Н-5); 7.29 (1H, уш. с, Н-2). Найдено, %: Cl 31.45; P 13.72.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NP}$ . Вычислено, %: Cl 31.70; P 13.84.

**1-трет-Бутил-3-бис(морфолино)фосфорил-1Н-пиррол (3).** К раствору дибромфосфина **1** (10 ммоль) в бензоле (70 мл) прибавляют при перемешивании и охлаждении раствор морфолина (20 ммоль) и триэтиламина (25 ммоль) в бензоле (30 мл), выдерживают 12 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$ . При охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  прибавляют 50% перекиси водорода (12 мл) и через 1 ч воду (50 мл). Органический слой отделяют, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают в вакууме. Продукт (светлое масло) экстрагируют из остатка диэтиловым эфиром. Выход 65%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 24. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.44 (9H, с, Bu); 3.01 (8H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 3.54 (8H, м,  $\text{OCH}_2$ ); 6.06 (1H, м, Н-4); 6.78 (1H, м, Н-5); 7.26 (1H, м, Н-2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 30.41 (с,  $\text{CH}_3$ ); 44.17 (с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 55.46 (с, C(1)); 66.95 (с,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 106.49 (д,  $J_{\text{CP}} = 178$ , C(3)); 110.13 (д,  $J_{\text{CP}} = 11$ , C(4)); 119.65 (д,  $J_{\text{CP}} = 13$ , C(5)); 125.99 (д,  $J_{\text{CP}} = 20$ , C(2)). Найдено, %: C 56.18; P 9.16.  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: C 55.30; P 9.09.

**1-трет-Бутил-3-бис(морфолино)тиофосфорил-1Н-пиррол (4).** К раствору дибромфосфина **1** (10 ммоль) в бензоле (70 мл) прибавляют при перемешивании и охлаждении раствор морфолина (20 ммоль) и триэтиламина (25 ммоль) в бензоле (30 мл), выдерживают 12 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Добавляют серу (10 ммоль), выдерживают при  $\sim 20^\circ\text{C}$  2 ч, кипятят 5 мин, по охлаждении профильтровывают, упаривают в вакууме. Продукт (светлое масло) экстрагируют из остатка диэтиловым эфиром. Выход 67%. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 69. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.55 (9H, с, Bu); 2.94 (4H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 3.55 (4H, м,  $\text{OCH}_2$ ); 6.19 (1H, м, Н-4); 6.98 (1H, м, Н-5); 7.21 (1H, м, Н-2). Найдено, %: N 11.68; P 8.61.  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{PS}$ . Вычислено, %: N 11.76; P 8.68.

1. S. P. Ivonin, T. E. Terikovska, A. A. Chaikovskaya, A. P. Marchenko, G. N. Koydan, A. M. Pinchuk, A. A. Tolmachev, *Heteroatom Chem.*, **10**, 213 (1999).
2. S. P. Ivonin, A. A. Tolmachev, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chem.*, **13**, 223 (2002).
3. C. F. Candy, R. A. Jones, P. H. Wright, *J. Chem. Soc., Sect. C*, 2563 (1970).
4. D. J. Chadwick, G. D. Meakins, C. A. Phodes, *J. Chem. Res. (S)*, 42 (1980).

**А. А. Чайковская, С. П. Ивонин<sup>а</sup>, Ю. В. Дмитрив,  
А. М. Пинчук**

*Институт органической  
химии НАН Украины, Киев 02660  
e-mail: iochkiev@ukrpack.net*

*Поступило в редакцию 07.06.2004*

<sup>а</sup>*Днепропетровский национальный университет,*

**Днепропетровск 49050, Украина**  
*e-mail: ivonin@dp.ukrtel.net*

ХГС. – 2005. – № 7. – С. 1102

---