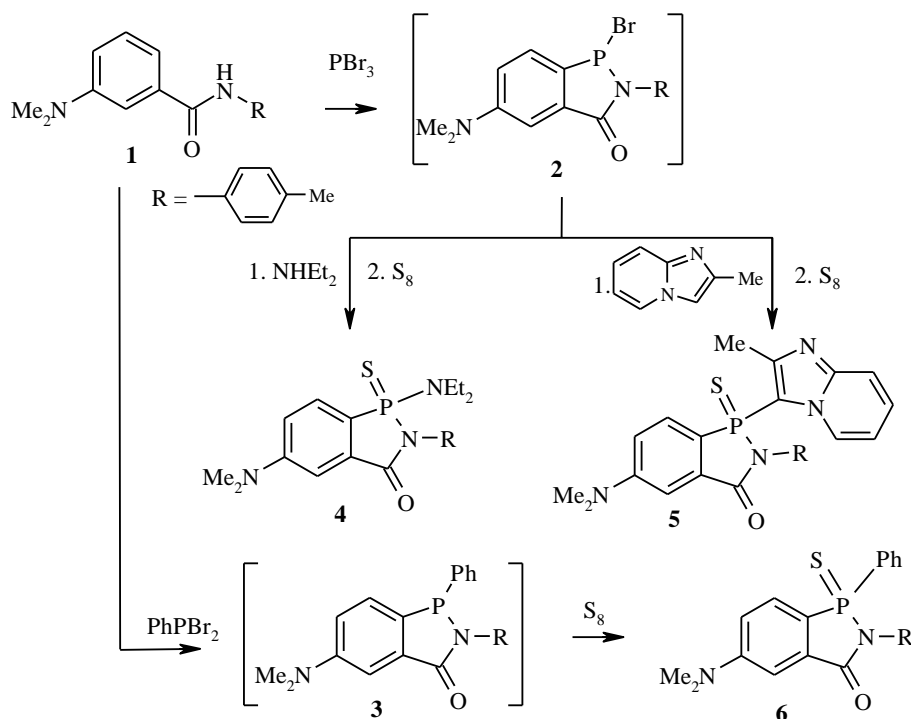


НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,2-ДИГИДРОБЕНЗ[с][1,2]АЗАФОСФОЛ-3-ОНОВ

Ключевые слова: *m*-диметиламинобензойная кислота, трехбромистый фосфор, фосфорилирование.

1,2-Дигидробенз[с][1,2]азафосфол-3-оны, которые можно рассматривать как фосфорные аналоги фталимидов, мало изучены [1, 2].

Мы нашли, что 2-арил-5-диметиламино-1,2-дигидробенз[с][1,2]азафосфол-3-оны **2** и **3** образуются при взаимодействии амидов *m*-диметиламинобензойной кислоты **1** с бромидами фосфора(III) в пиридине в присутствии триэтиламина при комнатной температуре. Взаимодействие бензазафосола **2** со вторичными аминами или 2-замещенными имидазо[1,2-*a*]пиридинами и последующее присоединение элементарной серы приводит соответственно к бензазофосолам **4** и **5**. Аналогичным образом из бензазафосола **3** получают соединение **6**.



Раствор бромбензофосола 2. К раствору 4.2 ммоль амида **1** [3] и 12.6 ммоль триэтиламина в 15 мл пиридина при 0 °С добавляют по каплям 4.2 ммоль трехбромистого фосфора. Реакционную смесь выдерживают 3 ч при комнатной температуре и используют без очистки для дальнейших превращений. В спектре ЯМР ³¹P реакционной смеси наблюдается сигнал 110.5 м. д.

5-Диметиламино-2-(4-метилфенил)-1-тиооксо-1-диэтиламино-1,2-дигидро-1λ⁵-бензо-[с][1,2]азафосфол-3-он (4). К раствору бромбензофосола **2** добавляют 4.2 ммоль диэтиламина, через 30 мин 5 ммоль элементарной серы. Через 12 ч добавляют 50 мл бензола, перемешивают, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток хроматографируют на силикагеле, элюент толуол. Упаривают растворитель, остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 67%, т. пл. 201–203 °С (из этанола). Спектр ЯМР ¹³P (CDCl₃): 63.9 м. д. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J, Гц: 0.83 (6H, т, N(CH₂CH₃)₂); 2.38 (3H, с, CH₃); 3.02 (2H, м, NCH₂CH₃); 3.10 (6H, с, N(CH₃)₂); 3.22 (2H, м, NCH₂CH₃); 6.95 (1H, м, ³J_{HH} = 8.7, ⁴J_{HH} = 2.1, ⁴J_{HP} = 3.9, 6-H); 7.3 (5H, м, 4-H, NCH₂CH₃); 7.6 (1H, д, д, ³J_{HH} = 8.7, ³J_{HP} = 11.7, 7-H). Найдено, %: N 10.73, 10.82; P 7.93, 7.95. C₂₀H₂₆N₃OPS. Вычислено, %: N 10.84; P 7.99.

5-Диметиламино-1-(2-метилимидазо[1,2-*a*]пиридин-3-ил)-2-(4-метилфенил)-1-тиооксо-1,2-дигидро-1λ⁵-бензо[с][1,2]азафосфол-3-он (5). К раствору бромбензофосола **2** добавляют 4.2 ммоль 2-метилимидазо[1,2-*a*]пиридина и через 30 мин 5 ммоль элементарной серы. Через 12 ч к реакционной смеси добавляют 50 мл бензола, перемешивают, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают из толуола. Выход 35%, т. пл. 251–253 °С (из толуола). Спектр ЯМР ¹³P (CDCl₃): 37.6 м. д. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J, Гц: 2.16 (3H, с, 2'-CH₃); 2.30 (3H, м, NCH₂CH₃); 3.16 (6H, с, N(CH₃)₂); 6.74 (1H, т, ³J_{HH} = 7.1, 6'-H); 6.96 (2H, д, ³J_{HH} = 7.9, *o*-CH₃C₆H₄); 7.00 (1H, м, 6-H); 7.10 (2H, д, ³J_{HH} = 7.9, *m*-CH₃C₆H₄); 7.32 (1H, д, д, ³J_{HH} = 7.1, ³J_{HH} = 8.5, 7'-H); 7.38 (3H, уш. с, 4-H); 7.61 (1-H, уш. д, ³J_{HH} = 8.5, 8'-H); 7.67 (1H, д, д, ³J_{HH} = 8.7, ³J_{HP} = 11.7, 7-H); 9.1 (1-H, уш. д, ³J_{HH} = 7.1, 5'-H). Найдено, %: N 12.46, 12.51; P 6.87, 6.91.

C₂₄H₂₅N₄OPS. Вычислено, %: N 12.55; P 6.94.

5-Диметиламино-2-(4-метилфенил)-1-тиооксо-1-фенил-1,2-дигидро-1λ⁵-бензо [с][1,2]-азафосфол-3-он (6). К раствору 4.2 ммоль амида **1** [3] и 12.6 ммоль триэтиламина в 15 мл пиридина при 0 °С добавляют по каплям 4.2 ммоль дибромфенилфосфина и оставляют на 4.5 ч при комнатной температуре. Затем добавляют 5 ммоль элементарной серы. Через 12 ч осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 54%, т. пл. 235–236 °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР ³¹P (диоксан): 56.6 м. д. Спектр ЯМР ¹H (CF₃COOD), δ, м. д., J, Гц: 2.58 (3H, с, CH₃); 3.87 (6H, с, N(CH₃)₂); 7.2 (2H, д, ³J_{HH} = 7.8, *o*-CH₃-C₆H₄); 7.43 (2H, д, ³J_{HH} = 7.8, *m*-CH₃-C₆H₄); 7.9 (5H, уш. с+м, 6,7,3',4',5'-H); 8.43 (2H, м, 2',6'-H); 8.87 (1H, с, 4-H). Найдено, %: N 7.06, 7.11; P 7.75, 7.82. C₂₂H₂₁N₂OPS. Вычислено, %: N 7.14; P 7.89.

Спектры ЯМР ¹H и ³¹P получены на приборе Varian VXR-300.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. A. Miles, R. W. Street, *J. Org. Chem.*, **43**, 4668 (1978).
2. O. Nir, M. Fridkin, Y. Segall, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **109**, 241 (1996).
3. V. Kmoniček, E. Svátek, J. Holubek, M. Ryska, M. Valchář, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **55**, 1817 (1990).

А. А. Чекотило, А. А. Юрченко, А. А. Толмачев

*Институт органической химии
НАН Украины,
Киев 02056
e-mail: hetfos@ukrpack.net*

Поступило в редакцию 09.12.2000

ХГС. – 2001. – № 4. – С. 569