

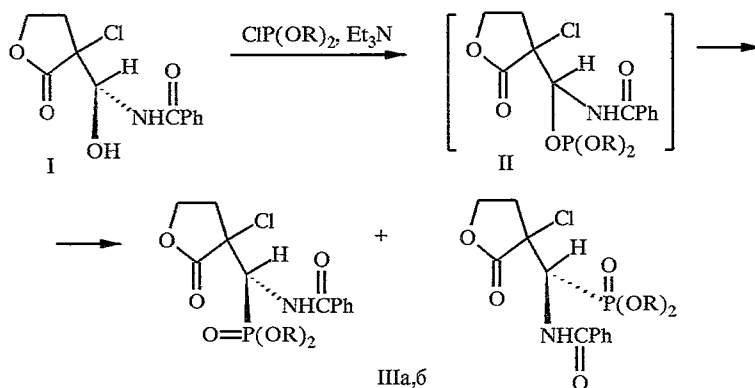
Ф. И. Гусейнов, Р. Н. Бурангулова

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СПИРОАЗИРИДИНЫ

Внутримолекулярное нуклеофильное замещение в 2-[бензоиламино(диалкоксифосфорил)метил]-2-хлор-4-бутанолидах, которые легко получают путем взаимодействия соответствующего полуамида α -хлор- α -формил- γ -бутиролактона с хлорфосфитами, протекающее под действием гидрида натрия, приводит к синтезу ранее не известных фосфорсодержащих азиридинов.

Ациламинозамещенные фосфорорганические соединения, как доступные реагенты, широко применяются в синтезе пяти- и шестичленных азот- и фосфорсодержащих гетероциклических систем [1—3]. Однако сведения об использовании указанных типов реагентов для получения малых гетероциклов, в частности азиридинов, отсутствуют. Нами предложен удобный препаративный метод синтеза функционально замещенных α -аминофосфонатов IIIa,b, интересный тем, что реакция этих соединений с основаниями может привести к полифункциональным азиридинам.

Полуамидаль α -хлор- α -формил- γ -бутиролактона (I), синтез которого описан нами ранее [4], реагируя с хлорфосфитами в присутствии триэтиламина в растворе диоксана, образует фосфонаты IIIa,b с выходом 70...75%. Видимо, промежуточные фосфиты II, являясь нестабильными аддуктами, в условиях эксперимента легко претерпевают фосфит-фосфонатную перегруппировку, характерную для аналогичных типов соединений [5—7].

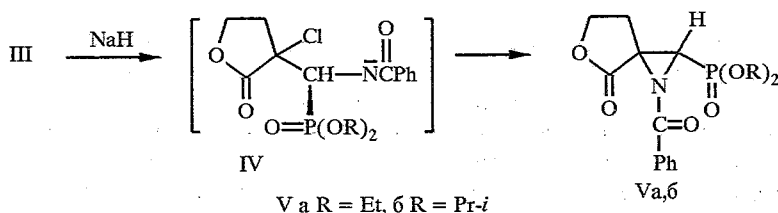


III a R = Et, б R = Pr-i

В ИК спектрах бутанолидов IIIa,b имеются характерные интенсивные полосы поглощения фосфорильной группы в области 1230, амидной и лактонной карбонильных групп при 1670 и 1790 соответственно и широкие полосы поглощения в области 3300...3320 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями группы NH. По данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P , соединения IIIa,b образуются в виде смеси диастереомеров. Так, в спектрах

ПМР лактонов IIIa,б метиновый протон характеризуется двумя дублетами при 5,33...5,40 м. д. Химические сдвиги фосфора находятся в области 15,8...17,8 м. д. в виде двух синглетов, что подтверждает фосфонатную структуру и наличие диастереомеров.

Функционально замещенные азиридины образуются из фосфонатов III при обработке их гидридом натрия. Предлагаемый механизм образования замещенных азиридинов Va,б включает стадии генерации N-аниона IV и его внутримолекулярную нуклеофильную циклизацию.



Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			$T_{пл}$, °C	Выход, %
		Cl	N	P		
IIIa	$C_{16}H_{21}ClNO_6P$	$\frac{9,25}{9,11}$	$\frac{3,47}{3,59}$	$\frac{7,91}{7,95}$	121	70
IIIб	$C_{18}H_{25}ClNO_6P$	$\frac{8,25}{8,48}$	$\frac{3,48}{3,35}$	$\frac{7,35}{7,41}$	126	75
Va*	$C_{16}H_{20}NO_6P$		$\frac{3,95}{3,96}$	$\frac{8,81}{8,78}$	165	60
Vб	$C_{18}H_{24}NO_6P$		$\frac{3,70}{3,67}$	$\frac{8,07}{8,13}$	153	55

Окончание таблицы

Соединение	ИК спектр, cm^{-1}	Спектр ПМР, м. д., J, Гц (DMSO- D_6)	Спектр ЯМР ^{31}P , м. д.
IIIa	1020 (P—O—C), 1230 (P=O), 1675 (N—C=O), 1790 (OC=O), 3300 (NH)	1,10 (6H, м, CH_3); 2,50, 3,18 (2H, м, м, CH_2); 4,00 (2H, м, OCH_2); 4,50 (2H, м, OCH_2); 5,33 (1H, д, д, J = 20, 11,2, CH); 7,50 (3H, м, Ph), 7,9 (2H, м, Ph), 8,9 (1H, д, J = 11,25, NH)	16,0, 17,8
IIIб	1020 (P—O—C), 1230 (P=O), 1675 (N—C=O), 1785 (OC=O), 3320 (NH)	1,15 (12H, д, CH_3); 2,60, 3,15 (2H, м, м, CH_2); 4,3 (2H, м, OCH_2); 4,75 (2H, м, OCH); 5,40 (1H, д, д, J = 20, 11,25, CH); 6,85 (1H, д, J = 11,25, NH); 7,50 (3H, м, Ph); 7,90 (2H, м, Ph)	15,80, 15,83
Va*	1030 (P—O—C), 1250 (P=O), 1675 (NC=O), 1790 (OC=O)	1,30 (6H, м, CH_3); 2,30 (2H, м, CH_2); 4,15 (6H, м, OCH_2); 4,75 (1H, д, J = 17,5, CH); 7,50 (3H, м, Ph); 7,90 (2H, м, Ph)	16,0
Vб	1020 (P—O—C), 1250 (P=O), 1670 (NC=O), 1785 (OC=O)	1,15 (12H, т, CH_3); 2,75, 3,15 (2H, м, CH_2); 4,50 (4H, м, OCH_2 , OCH); 5,15 (1H, д, J = 20,2, CH); 7,50 (3H, м, Ph); 7,90 (2H, м, Ph)	15,3

* Спектр ЯМР ^{13}C , м. д.: 25,7 (CH_3); 56,1 (CH_2); 67,7 (OCH_2); 71,1, 71,8 (OCH_2); 79,7, 81,2 (PCH); 98,9 (C—N); 137,4, 137,6, 137,8, 140,8 (Ph); 173,5 (Ph—C=O); 183,1 (OC=O).

Спиросоединения Va,б, представляющие собой белые кристаллические вещества, являются одним диастереомером. Их структура доказана методами ИК спектроскопии и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , подтверждена элементным анализом (см. таблицу). Следует отметить, что данные ЯМР ^1H и ^{13}C не позволяют однозначно определить пространственную структуру спиросоединений Va,б.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Tesla BW-567 (100 МГц), спектры ЯМР ^{31}P — на спектрометре Bruker WP-80.

Характеристики полученных веществ приведены в таблице.

2-[Бензоиламино(диалкоксифосфорил)метил]-2-хлор-4-бутанолид (IIIa,б). К смеси 0,03 моль полуамида I и 0,03 моль диалкилхлорфосфита в 50 мл сухого диоксана при перемешивании при 10...15 °C добавляют 0,03 моль триэтиламина. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре. Осадок фильтруют, после удаления растворителя выпавшие кристаллы IIIa,б фильтруют, сушат в вакууме.

1-Бензоил-2-диалкоксифосфорил-4-оксо-1-аза-5-оксаспиро[2,4]гептан (Va,б). К раствору 0,01 моль фосфоната IIIa,б в 40 мл сухого диметоксизтана при перемешивании и -10 °C добавляют 0,02 моль гидрида натрия. Смесь выдерживают при охлаждении 1 ч и при комнатной температуре 3 ч. Затем в реакционную смесь добавляют 2 мл воды, растворитель удаляют, экстрагируют 3 раза по 15 мл хлороформа, сушат MgSO_4 . После удаления растворителя выпавшие кристаллы Va,б фильтруют, перекристаллизовывают из ацетона (см. таблицу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драч Б. С., Лобанов О. П. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 1994.
2. Броварец В. С., Драч Б. С. // ЖОХ. — 1986. — Т. 56. — С. 321.
3. Драч Б. С., Броварец В. С., Смолий Б. С. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов. — Киев: Наукова думка, 1992. — С. 99.
4. Гусейнов Ф. И., Климентова Г. Ю., Егерова Т. Н., Москва В. В. // ЖОХ. — 1996. — Т. 66. — С. 978.
5. Сувалова Е. А., Чудакова Т. И., Онысько П. П., Синица А. Д. // ЖОХ. — 1995. — Т. 65. — С. 1223.
6. Гусейнов Ф. И., Бурангулова Р. Н., Москва В. В. // ЖОХ. — 1997. — Т. 67. — С. 163.
7. Guseinov F. I., Burangulova R. N., Moskva V. V. XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds. — Kazan, Abstr. of paper. — 1996. — P. 107.