

3. Бабаев Е. В., Боженко С. В. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 141.
4. Бабаев Е. В., Зефилов Н. С. // ХГС. — 1996. — № 10. — С. 1564.
5. Бабаев Е. В., Ефимов А. В., Майборода Д. А. // ХГС. — 1995. — № 8. — С. 1104.
6. Babaev E. V., Efimov A. V., Maiboroda D. A., Jug K. // App. (в печати).
7. Бабаев Е. В., Торочешников В. Н., Бобровский С. И. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1235.
8. Бабаев Е. В., Пасичниченко К. Ю., Майборода Д. А. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 397.
9. Бабаев Е. В., Зефилов Н. С. // ХГС. — 1992. — № 6. — С. 808.
10. Babaev E. V., Lushnikov D. E., Zefirov N. S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 2416.

Е. В. Бабаев, А. В. Ефимов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899
ХГС. — 1997. — № 7. — С. 998

Поступило в редакцию 09.04.97

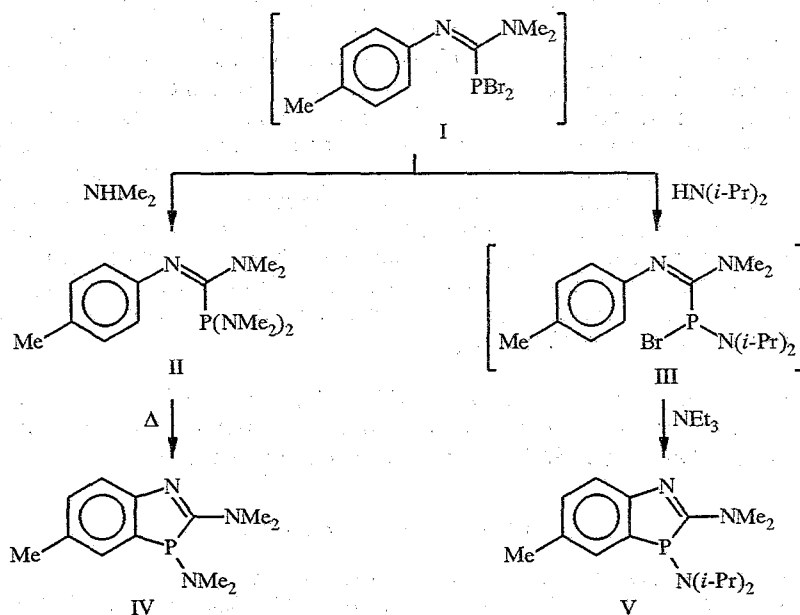
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 3Н-1,3-БЕНЗАЗАФОСФОЛОВ

В отличие от 1Н-1,3-бензазафосфолов [1] изомерные 3Н-1,3-бензазафосфолы — труднодоступные и мало изученные соединения [2, 3].

Нами найдено, что не известные ранее 2,3-тетраалкилдиаминопроизводные бензазафосфолов IV, V могут быть синтезированы термической циклизацией диамидофосфонита II или циклизацией бромамидофосфонита III, протекающей в присутствии основания при комнатной температуре в течение суток. Синтез соединений II и III осуществляется *in situ* действием избытка диметил- или диизопропиламина соответственно на дибромфосфин I, описанный ранее [4].

Раствор дибромфосфина I получают следующим образом: к смеси 50 мл пиридина, 50 мл хлористого метилена, 0,1 моль N,N-диметил-N'-n-толилформамида и 0,3 моль триэтиламина при 0 °С добавляют по каплям 0,1 моль трехбромистого фосфора. Реакционную смесь оставляют на 15 ч и без очистки используют для дальнейших превращений.

Соединение IV. К раствору дибромфосфина I при охлаждении до -30 °С добавляют 0,5 моль диметиламина и оставляют при комнатной температуре на 1 ч. (Все дальнейшие операции по



очистке диамидофосфонита II проводят при температуре не выше 20 °С.) Растворитель упаривают, добавляют 50 мл бензола, осадок отделяют, фильтрат упаривают досуха. Остаток заливают пентаном, раствор отделяют от масла и упаривают. В остатке — диамидофосфонит II. Соединение IV получают перегонкой диамидофосфонита II в вакууме.

Соединение V. К раствору дибромфосфина I при охлаждении до 0 °С добавляют 0,5 моль диизопропиламина. Первоначально в спектрах ЯМР ^{31}P появляется сигнал 65,1 м. д., который мы относим к бромамидофосфониту III. При перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч он полностью переходит в сигнал $\delta_{\text{P}} = 35,7$ м. д. Растворитель упаривают. Остаток заливают 50 мл бензола, раствор профильтровывают, растворитель отгоняют. Вещество очищают перегонкой в вакууме.

(N,N-Диметил-N'-n-толилформамидино)тетраметилдиамидофосфонит (II, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{P}$). Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 97,0. Спектр ПМР (C_6D_6): 2,19 (3H, с, 4-Me); 2,48 (12H, д, $^3J_{\text{PH}} = 8,7$ Гц, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$); 2,73 (6H, с, NMe_2); 6,82 (2H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, *орто*-H); 6,99 (2H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, *мета*-H).

2,3-Бис(диметиламино)-5-метил-1,3-бензазафосфол (IV, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}$). Выход 36%. $T_{\text{кип}} 123...125$ °С/0,03 мм рт. ст. $T_{\text{пл}} 101...102$ °С. Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 60,1. Спектр ПМР (C_6D_6): 2,15 (3H, с, 5-Me); 2,35 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 9,3$ Гц, 3-NMe $_2$); 2,69 (3H, с, 2-NMe); 2,95 (3H, с, 2-NMe); 7,02 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 7-H); 7,34 (1H, уш. с, 4-H); 7,55 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 6-H). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6): 20,97 (д, $^4J_{\text{PC}} = 1,1$ Гц, 5-Me); 37,4 (с, 2-NMe); 40,4 (с, 2-NMe); 41,67 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Гц, 3-NMe); 119,57 (с, 7-C); 129,28 (д, $^1J_{\text{PC}} = 7,9$ Гц, 3a-C); 129,80 (д, $^2J_{\text{PC}} = 24,0$ Гц, 4-C); 130,41 (д, $^3J_{\text{C}} = 6,6$ Гц, 5-C); 131,98 (с, 6-C); 157,30 (д, $^2J_{\text{PC}} = 8,9$ Гц, 7a-C); 175,52 (д, $^1J_{\text{PC}} = 21,5$ Гц, 2-C).

3-Диизопропиламино-2-диметиламино-5-метил-1,3-бензазафосфол (V, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}$). Выход 25%. $T_{\text{кип}} 145...150$ °С/0,02 мм рт. ст. $T_{\text{пл}} 122...124$ °С. Спектр ЯМР ^{31}P (бензол) 35,77 с, 35,63 с (1:1). Спектр ПМР (C_6D_6): 0,66, 0,72, 1,19, 1,32 (4 × 3H, д, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Гц, 3-N(CHMe $_2$) $_2$); 2,19 (3H, с, 5-Me); 2,97 (8H, м, 2-NMe $_2$, 3-N(CHMe $_2$) $_2$); 7,02 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 7-H); 7,38 (1H, уш. с, 4-H); 7,59 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Гц, 6-H).

Данные элементного анализа соединений IV, V соответствуют вычисленным.

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C снимали на приборе Varian VXR-300 (300, 121 и 75 МГц соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidpeter A., Karaghiosoff K. // Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry / Ed. M. Regitz, O. J. Scherer. — Stuttgart; N. Y.: Georg Thieme Verlag; N. Y.: Thieme Medical Publishers, Inc., 1990. — P. 258.
2. Walborsky H. M., Ronman P. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 731; Heinicke J. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 364. — C. 17.
3. Issleib K., Vollmer R. // Z. anorg. allg. Chem. — 1981. — Bd 481. — S. 22.
4. Толмачев А. А., Меркулов А. С., Ошовский Г. В., Роженов О. Б. // ЖОХ. — 1996. — Т. 66. — С. 1930.

А. А. Толмачев, А. С. Меркулов, Г. В. Ошовский

Институт органической химии НАН
Украины, Киев 252056

Поступило в редакцию 08.04.97

ХГС. — 1997. — № 7. — С. 1000

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-МЕТОКСИФУРОКСАНО[4,5-*d*]ПИРИМИДИНА В ПРОИЗВОДНЫЕ 5-НИТРОФУРАНА

Известно, что фуроксаноимидины под действием карбанионов превращаются в ди-N-оксиды птеридина (Бейрутская реакция) [1, 2]. Пиримидиновый цикл при этом остается без изменений. Нами впервые установлено, что при взаимодействии 5-метоксифуроксано[3,4-*d*]пирими-