

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

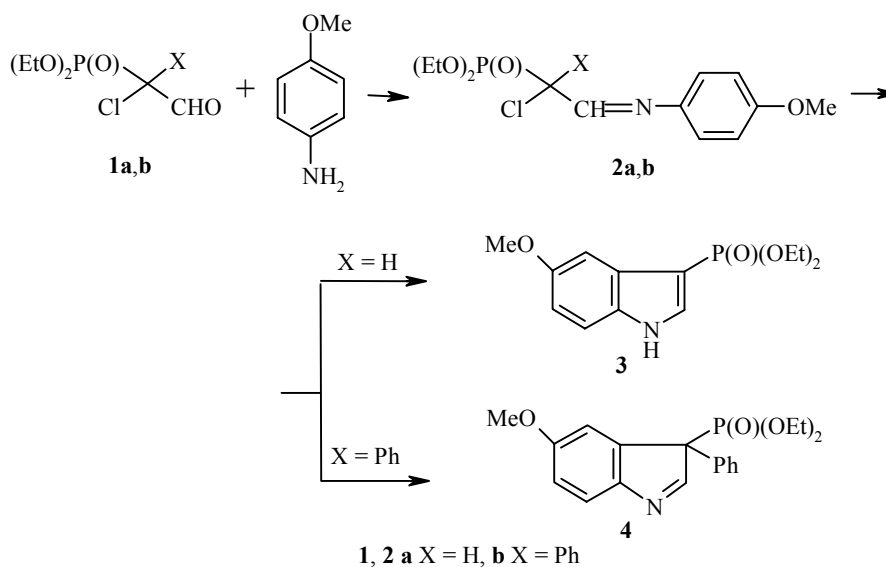
СИНТЕЗ 3-ФОСФОРИРОВАННЫХ ИНДОЛОВ  
ИЗ  $\alpha$ -ХЛОРАЛЬДЕГИДОВ

**Ключевые слова:** азометин, *p*-анизидин,  $\alpha$ -галогенацетальдегид, индо-  
ленин, 3-фосфорилированные индолы.

Методы получения различных производных индола с фосфорсодержащими заместителями обобщены в обзоре [1]. Конденсацией  $\alpha$ -галогенкетонов с ароматическими аминами с последующей циклизацией под действием кислот можно синтезировать 2- и 3-замещенные индолы (реакция Бишлера–Мёлау) [2].

Ранее сообщалось, что фосфорилированные  $\alpha$ -галогенацетальдегиды являются удобными синтонами при получении различных гетероциклических соединений [3–5].

Мы показали, что использование фосфорилированных  $\alpha$ -хлоральдегидов **1a,b** в условиях реакции Бишлера–Мёлау в зависимости от природы заместителя у  $\alpha$ -атома углерода в реакции с *p*-анизидином позволяет получать 3-фосфорилированные индолы **3** или индоленины **4**.



На первом этапе реакции образуются азометины **2a,b**, которые без выделения в индивидуальном виде при нагревании в кипящем толуоле с добавлением каталитических количеств хлорида алюминия циклизуются в соответствующие гетероциклы **3** и **4**.

В случае альдегида **1a** образующийся азометин **2a** легко превращается в индол **3**. Наличие более стерически затрудненного заместителя у  $\alpha$ -атома углерода в азометине **2b** требует ужесточения условий циклизации его в индоленин **4** (реакция проводится при 144 °С в течение 12 ч в кипящем ксилоле).

Структура синтезированных соединений доказана на основании данных элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

**О,О-Диэтокси(5-метоксииндол-3-ил)фосфонат (3)**. Смесь 4.29 г (20 ммоль) альдегида **1a** и 2.46 г (20 ммоль) *p*-анизидина кипятят 6 ч в 30 мл ацетонитрила. Растворитель упаривают, к образовавшемуся маслу добавляют 20 мл толуола и каталитические количества  $\text{AlCl}_3$  и кипятят 4 ч. Толуол удаляют в вакууме, остаток промывают водой и экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают соединение **3** в виде масла. Выход 3.7 г (65%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1285 (P=O), 3200 (NH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 18.47. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , ГМДС),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.00 (6H, т, 2  $\text{CH}_3$ ); 2.6 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.00 (4H, м, 2  $\text{OCH}_2$ ); 7.1 (1H, д, 6-H); 7.3 (1H, с, 4-H); 7.5 (1H, д, 7-H); 7.8 (1H, д,  $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ , =CH); 11.0 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: N 4.82; P 10.87.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$ . Вычислено, %: N 4.95; P 10.85.

**О,О-Диэтокси-3-фенил(5-метоксииндоленин-3-ил)фосфонат (4)** получают аналогично из 5.81 г (20 ммоль) альдегида **1b** и 2.46 г (20 ммоль) *p*-анизидина кипячением азометина **2b** в *p*-ксилоле в присутствии каталитических количеств хлорида алюминия в течение 12 ч. Выход 4.66 г (65%). Т. пл. 133 °С (пересаживание из спиртового раствора в воду ( $\text{pH} \approx 5$ )). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1280 (P=O), 1630 (C=N). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.63. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , ГМДС),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.10 (6H, уш. т, 2  $\text{CH}_3$ ); 2.45 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.00 (4H, м, 2  $\text{OCH}_2$ ); 7.1–7.6 (8H, м, Ph, 4-, 6-, 7-H); 7.9 (1H, д,  $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ , =CH). Найдено, %: N 3.77; P 8.56.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{P}$ . Вычислено, %: N 3.90; P 8.64.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. А. Гуревич, В. А. Ярошевская, *ХГС*, 1587 (2000).
2. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, *Именные реакции в органической химии*, Химия, Москва, 1976, 58.
3. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, *1-я Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста*, Суздаль, 2000, 449.
4. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва, *ХГС*, 1139 (2001).
5. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, В. В. Москва, *ХГС*, 1140 (2001).

**Х. А. Асадов, П. А. Гуревич, Е. А. Егорова,  
Р. Н. Бурангулова, Ф. И. Гусейнов**

Казанский государственный  
технологический университет,  
Казань 420015, Россия  
e-mail: Petr\_Gurevich@mail.ru

Поступило в редакцию 29.05.2003